

MÉMOIRE ULTIME

RECOUVRANT LA

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PAR

M. Serge PELLOUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PERTHIOCARBONATES.
Préparation, comportement thermique, composés
d'inclusion du perthiocarbonate de sodium pur.
Caractéristiques chimiques et infrarouges de l'ion
perthiocarbonate.

Soutenue le 18 décembre 1969 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN	<i>Président.</i>
P. SOUCHAY	} <i>Examineurs.</i>
P. SILBER	
M. MAURIN	<i>Invité.</i>

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1970

MÉMOIRE ULTIME

RECOUVRANT LA

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PAR

M. Serge PELLOUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PERTHIOCARBONATES.
Préparation, comportement thermique, composés
d'inclusion du perthiocarbonate de sodium pur.
Caractéristiques chimiques et infrarouges de l'ion
perthiocarbonate.

Soutenue le 18 décembre 1969 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN	<i>Président.</i>
P. SOUCHAY	} <i>Examineurs.</i>
P. SILBER	
M. MAURIN	<i>Invité.</i>

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1970



A MA FEMME

A NATHALIE

Témoignage de profonde affection.

A MONSIEUR PIERRE SILBER

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Hommage respectueux.

AVANT-PROPOS

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Montpellier, puis au laboratoire de Chimie II, à la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de M. le Professeur P. Silber.

Il m'est particulièrement agréable d'assurer mon Maître de ma profonde reconnaissance pour la formation scientifique et humaine qu'il m'a permis d'acquérir à ses côtés, et pour l'intérêt qu'il m'a témoigné en me confiant l'organisation de l'enseignement pratique de Chimie en P. C. 2.

Je présente à Monsieur le Professeur Chrétien mes très vifs remerciements pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur Souchay qui a bien voulu accepter d'examiner ce travail et d'être membre du jury.

Que Monsieur Maurin, Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier, soit assuré de ma gratitude pour l'aide désintéressée qu'il m'a apportée au début de mes recherches.

Puissent mes camarades de laboratoire trouver ici l'expression de ma cordiale sympathie, en particulier la jeune équipe de Chimie II dont je ne saurais oublier le concours amical et efficace.

**Préparation, comportement thermique,
composés d'inclusion
du perthiocarbonate de sodium.
Caractéristiques chimiques et infrarouge
de l'ion perthiocarbonate**

par

Serge PELLOUX (*)

Laboratoire de Chimie II (Professeur P. Silber),
1, rue Victor-Cousin, Paris (5^e).

INTRODUCTION

Bien que l'existence d'anions CS_4^{2-} en solution ait été reconnue depuis fort longtemps, les perthiocarbonates sont restés ignorés. Ainsi dans le cas du sel de sodium, seule l'obtention d'un hydrate $\text{Na}_2\text{CS}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ est signalée [1]. Mais, compte tenu de l'expérience acquise au même laboratoire dans le domaine des trithiocarbonates, les conditions d'obtention nous semblaient pour le moins nécessiter une vérification sérieuse avant la mise en œuvre du produit dans une étude de propriétés du sel et plus généralement de l'anion perthiocarbonate.

Nous avons donc repris cette préparation. La fragilité du sel pur obtenu, la possibilité de formation de composés d'inclusion ont imposé l'emploi de techniques de préparation et de manipulation ainsi que l'élaboration

(*) Extrait d'une thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris le 18 décembre 1969 en vue de l'obtention du grade de docteur ès sciences physique, et enregistrée au C. N. R. S. sous le numéro A. O. 4189.

d'un protocole d'analyse chimique que nous exposerons en premier. Nous étudierons ensuite :

- le comportement du solide pur sous vide et sous atmosphères diverses;
- les caractères chimiques et le spectre infrarouge de l'anion perthiocarbonate;
- des composés d'inclusion du sel avec l'eau et avec l'argon.

I. GÉNÉRALITÉS — TECHNIQUES OPÉRATOIRES

A. Manipulation de l'espèce anhydre Na_2CS_4 .

Le perthiocarbonate de sodium anhydre est une poudre jaune très avide d'eau. Comme nous le verrons au chapitre VI :

- les hydrates qui peuvent se former ne sont pas des composés définis;
- à 20° C, l'hydratation commence pour une tension de vapeur d'eau de l'ordre du dixième de millimètre de mercure;
- la fixation d'eau est rapide, mais le départ, surtout des dernières fractions, nécessite un traitement énergique.

Nous verrons au chapitre III, que le sel se décompose à 20° C s'il est en présence d'une atmosphère contenant de l'oxygène et de la vapeur d'eau.

Il résulte de ces propriétés que la matière première pour toutes les expériences sera le sel anhydre qui sera conservé sous vide statique de 10^{-2} mm de mercure en présence d'anhydride phosphorique, et qui sera manipulé exclusivement à l'intérieur d'une enceinte séchée.

1° ENCEINTE DE MANIPULATION

La « boîte à gants » utilisée est munie d'un sas de dimensions suffisantes pour introduire un dessiccateur. Les gants usuels étant trop perméables pour permettre d'obtenir une tension de vapeur d'eau inférieure à 10^{-1} mm Hg, nous avons obturé les ronds de gants, entre chaque utilisation.

L'air intérieur, brassé continuellement par un ventilateur, est séché au contact d'une surface d'anhydride phosphorique pulvérulent d'environ 1 000 cm².

Dans ces conditions, la tension résiduelle de vapeur d'eau mesurée à l'aide d'un hygromètre à point de rosée, après plusieurs heures de fermeture complète, est de 10^{-2} mm Hg environ.

2° ÉLECTRICITÉ STATIQUE

En atmosphère très sèche et dans une enceinte en matériaux isolants, tous les mouvements avec les gants produisent des charges électriques, qui, en s'accumulant, rendent difficile la manipulation d'une poudre fine.

L'emploi des désélectrisants du commerce est proscrit car ils sont constitués de 90 % d'eau. Nous avons éliminé les charges électriques à l'aide d'un courant de haute fréquence,

produit par un indicateur de fuites de vide que nous déplaçons sur les gants et la verrerie. Nous mettons simultanément le matériel au contact d'une surface conductrice reliée à la terre (guirlande de feuilles d'aluminium).

3° CONSERVATION ET TRANSVASEMENT DE Na_2CS_4 ANHYDRE

La fixation de l'eau étant beaucoup plus rapide que le retour au sel anhydre, il est indispensable de dessécher le sel hydraté sous vide entretenu à 40° ou 50° C pendant plusieurs heures, en présence d'anhydride phosphorique, et de conserver le sel anhydre sous vide statique en présence d'anhydride phosphorique également.

Les dessiccateurs et les différents récipients qui reçoivent les échantillons, à conserver ou à soumettre aux pesées et aux diverses expériences, sont mis en place dans la boîte sèche plusieurs heures avant leur garnissage.

B. Thermogravimétrie.

Les études du chapitre III sont effectuées à l'aide d'une thermobalance Adamel permettant de travailler sous vide (10^{-4} à 10^{-5} mm Hg) ou en atmosphère contrôlée.

Sous courant gazeux, le débit doit être faible, environ une bulle par seconde. Pour les thermolyses sous-courant d'azote (qualité R), nous commençons par effectuer une déshydratation de l'échantillon sous pression réduite jusqu'à poids constant. Ensuite successivement nous effectuons un remplissage d'azote sec, le vide pour éliminer les traces d'oxygène et enfin une circulation d'azote.

L'étude sous oxygène exempt d'eau est effectuée d'une manière analogue.

Pour les manipulations sous courant d'azote ou d'oxygène entraînant de la vapeur d'eau, le courant gazeux traverse deux ou trois barboteurs avec diffuseur et verre fritté, contenant une solution sulfurique de densité donc de tension de vapeur connues à 20° C [3] [4].

C. Tensiométrie du système Na_2CS_4 solide, H_2O vapeur.

En plus des précautions déjà signalées il est indispensable de protéger les phases hydratées de l'action des rayonnements visibles et ultra-violets (chapitre III).

1° MESURE DES TENSIONS DE DÉSHYDRATATION

a) Matériel

L'appareil comprend essentiellement :

- une fiole cylindro-conique avec ouverture latérale et fond plat permettant d'étaler la poudre, qui pourra être rebroyée par un barreau de fer doux;
- un tube manométrique de diamètre 15 mm avec lequel les corrections de lecture dues au ménisque du mercure sont de quelques centièmes de millimètres;
- des robinets à voie de 5 mm.

Le degré d'hydratation est mesuré par pesée du vase cylindro-conique après avoir dégraissé le rodage.

La pression est lue à l'aide d'un cathétomètre au 1/100 de millimètre.

Précision des mesures : dans la gamme de tensions étudiées, $\Delta f \leq 1/20$ mm de mercure.

b) *Mode opératoire*

La fiole cylindro-conique est immergée dans un thermostat réglé à $\pm 0,1^\circ \text{C}$. Après avoir éliminé par pompage une fraction de l'eau d'hydratation, on laisse s'établir une tension constante et ensuite, on détermine le degré d'hydratation.

On finit l'expérience par une déshydratation complète à 40°C sous vide, afin de vérifier par pesée qu'il n'y a pas eu de décomposition.

Pour les mesures polythermes, on choisit un degré d'hydratation global situé vers le milieu des paliers de tension invariante observés en isotherme (fig. 5 et 6).

2° MESURE DU DEGRÉ D'HYDRATATION EN FONCTION DE LA TENSION

a) *Matériel*

L'hygromètre est un récipient étanche dans lequel la tension de vapeur d'eau est fournie par 50 à 80 cm^3 de solution sulfurique. Il est placé dans un thermostat au 1/10 de degré. On détermine la tension de vapeur d'eau à l'aide des tables de correspondance de Greenval [3] en mesurant la densité de la solution avec des densimètres dont la précision est de l'ordre de 10^{-3} . Dans ces conditions, Maurin [4] a montré que $\Delta f_{20^\circ} \leq 0,05 \text{ mm Hg}$.

Les tables de Greenval permettent aussi de lier la tension de vapeur d'eau à 40°C à la densité de la solution à 20°C . Dans ce deuxième cas, $\Delta f_{40^\circ} \leq 0,2 \text{ mm}$ de mercure et $\Delta f/f \leq 1/100$.

b) *Mode opératoire*

Nous admettons que l'hydratation est terminée si deux pesées de l'échantillon, espacées de quelques jours concordent à 0,4 mg près, ce qui entraîne une erreur maximum de 2 % de mole d'eau dans la détermination du degré d'hydratation.

D. Radiocristallographie.

Nous avons identifié les différentes phases cristallines par leur diagramme Debye-Scherrer à l'aide d'un diffractomètre Philips type P. W. 1010 dont les caractéristiques de fonctionnement sont les suivantes :

- rayonnement X : $\text{Cu K}\alpha$; $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$;
- vitesse de rotation de l'échantillon : 1 degré Bragg en 2 minutes;
- comptage : 200 ou 400 coups/sec et constante de temps 4.

Le porte-échantillon est constitué d'un cadre métallique sur lequel on colle une feuille de béryllium (épaisseur 2/10 mm). La poudre est versée dans la cuvette ainsi formée. Puis la deuxième face est fermée par une plaque métallique bloquée par quatre boulons; l'étanchéité est assurée par une pellicule de graisse. Dans un tel système, la surface de la poudre est plane; l'étanchéité est parfaite; la feuille de béryllium provoque une absorption de 50 % environ et un déplacement de 2/100 de degré.

Les différents résultats sont rassemblés dans des tableaux indiquant :

- les angles de Braggs, θ en degrés et fractions décimales;
- les distances interréticulaires en angströms, d'après la relation $\lambda = 2d \sin \theta$, et en utilisant les tables de correspondance de Guinier [5];
- les intensités relatives I_r des raies principales en attribuant arbitrairement 100 à la plus intense.

E. Spectrographie infrarouge.

Les spectres infrarouge sont obtenus à l'aide d'un appareil type 265 Perkin Elmer, linéaire en nombre d'ondes de 4 000 à 400 cm^{-1} , par la méthode des disques de bromure de potassium. Les échantillons sont préparés en boîte à gants sèche en mélangeant au

mortier environ 1 mg de substance à 300 mg de bromure de potassium. L'ensemble est ensuite comprimé sous vide à 12 tonnes/cm² pendant une demi-heure. Pour le sel anhydre il y a lieu de prendre toutes les précautions décrites précédemment. Les hydrates sont manipulés rapidement en boîte sèche.

II. ANALYSE ET PRÉPARATION DE Na₂CS₄

A. Méthodes analytiques.

L'élaboration d'une méthode de préparation donnant un perthiocarbonate pur, et l'étude de ses propriétés ont nécessité la mise au point d'un protocole analytique sûr et complet. En effet, nous avons constaté que, lors de sa préparation par précipitation, ce sel entraîne facilement et semble retenir énergiquement des substances étrangères pouvant renfermer du soufre libre ou combiné; d'autre part, son réseau cristallin semble se prêter à l'inclusion de molécules diverses en proportions variables. La détermination d'aucun des trois constituants — alcalin, carbone, soufre — ne pouvait donc être laissée à une estimation par différence, et une distinction quantitative des trois types d'atomes de soufre — S réducteur, S polysulfane et S de CS₂ — s'est avérée indispensable.

Nous avons mis à l'épreuve les différentes méthodes déjà signalées pour le dosage de l'alcalin et du soufre de composés polysulfurés, nous les avons adaptées à notre problème et nous les avons complétées de manière à pouvoir établir un bilan analytique complet de nos produits.

1° DOSAGE DE L'ALCALIN

L'étude de l'oxydation du perthiocarbonate solide par l'oxygène montre que tout le sodium se retrouve dans le résidu final qui est du sulfate disodique pur, au-dessus de 700° C. La réaction démarre brutalement entre 100° et 200° C avec flammes et projections d'autant plus intenses que la température s'élève plus rapidement. Pour éviter les pertes, nous opérons comme suit :

— pesée du produit anhydre contenu dans le creuset fermé de son couvercle, le tout enfermé dans un pèse-substance hermétique;

— chauffe d'une heure à 150° C, puis 12 heures à 700° C, puis pesée de Na₂SO₄ formé.

La dispersion des résultats pour plusieurs analyses d'un même produit est alors inférieure à 1/1 000.

2° DOSAGE DU SOUFRE POLYSULFANE

Par convention nous appellerons soufre polysulfane un atome de soufre lié à un autre atome de soufre.

Schmidt [7] a étudié la dégradation des sulfanes par l'ion sulfite, à des fins analytiques, selon la réaction :



Avec un excès de sulfite, la décomposition est quantitative. H_2S est précipité comme sulfure de cadmium et titré par iodométrie. Dans le filtrat, après avoir masqué l'excès de sulfite par du formol, le thiosulfate formé est déterminé par iodométrie.

Il est formé autant d'anions thiosulfate qu'il existait de liaisons soufre-soufre dans le polysulfane.

Nous avons vérifié, l'absence de réaction entre le trithiocarbonate et l'anion sulfite.

Avec les perthiocarbonates, la réaction suivante :



est quantitative avec un excès de sulfite.

Mode opératoire. — A 30 cm³ de solution de sulfite 0,4 M (neutre ou légèrement basique par addition de NaHCO_3) on ajoute lentement 50 cm³ de solution de perthiocarbonate (concentration 1 à 2×10^{-2} mole/l). Agitation jusqu'à changement de coloration (environ 1 heure). Après réaction totale, on ajoute CdCO_3 en excès (environ 0,5 g) qui donne la réaction suivante :



Agitation 2 heures. Pour que CdS précipite bien, il faudrait $\text{pH} = 1$. Or, dans notre cas, l'excès de CdCO_3 donne un pH voisin de 6,5. Le précipité de CdS est très fin, et il ne se rassemble pas. Son élimination nécessite l'emploi d'un filtre de verre fritté (Sovirel n° 5). Le filtrat ainsi obtenu est limpide; il contient le thiosulfate formé et l'excès de sulfite que l'on masque par 10 cm³ de formol (solution à 35 %). Après addition de 1 à 2 cm³ d'acide acétique pur, et agitation 5 minutes, on titre rapidement à l'iode N/10 en présence de thiodène.

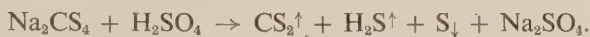
La dispersion des résultats est de l'ordre de 1 %.

3° DOSAGE DU SOUFRE RÉDUCTEUR

Par convention, nous appellerons soufre réducteur un atome de soufre chargé électronégativement, et nous déterminerons par oxydoréduction le nombre de charges négatives, sans tenir compte de leur répartition sur un ou plusieurs atomes de soufre.

La méthode s'inspire d'une analyse décrite par Gattow et Krebs [8] pour l'étude de l'acide thiocarbone et de ses sels.

Elle consiste à décomposer le perthiocarbonate de sodium par ébullition à reflux dans une solution d'acide sulfurique 0,5 N, pendant une heure, selon la réaction :



H_2S , entraîné par un courant lent d'azote, est recueilli dans trois laveurs à Cd $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (solution 5 %). CdS acidifié à l'acide acétique 2 N est dosé par iodométrie (excès d'iode — contact 10 minutes — retour de thio-sulfate).

La dispersion des résultats est voisine de 1 %.

Remarque : Feher et Berthold [6] dosent le soufre réducteur contenu dans les polysulfures alcalins par oxydation directe à l'iode, en milieu HCl dilué. Leur méthode appliquée au perthiocarbonate donne des résultats en excès (3 à 5 %). Nous ne l'avons donc pas retenue.

4° DOSAGE DE CS_2

La décomposition précédente permet, d'après les mêmes auteurs de doser CS_2 libéré en le recueillant dans trois barboteurs contenant de la potasse en solution dans du méthanol (solution 2 N en KOH), placés à la suite des barboteurs à acétate de cadmium.

Il se forme un xanthogénate qui peut être titré directement par iodométrie (I_2 N/10), après neutralisation de la potasse à l'acide acétique glacial.

Les conditions, selon Eusuf et Khandkar [9] sont les suivantes :

— pH compris entre 5,7 et 5,8,

— titrage très rapide après neutralisation car la décomposition du xanthate est importante avec le temps (1 minute = 0,5 %).

Les résultats, après mise au point, sont satisfaisants, puisque leur dispersion est d'environ 1 %. Cependant, bien que reproductibles, ces résultats sont systématiquement par défaut de 1 à 2 % pour l'analyse d'un produit connu (Na_2CS_3) à cause de la décomposition du xanthate.

5° DOSAGE DU CARBONE

Le sel est oxydé sous courant d'oxygène sec dans un analyseur pondéral « Hermann Moritz ». CO_2 dégagé est fixé dans un absorbeur garni d'ascarite et d'hypocalite.

Mode opératoire. — Après introduction de la nacelle dans le tube laboratoire, on la chauffe progressivement à l'aide d'un épiradiateur pour éviter une combustion brutale. Une fois l'inflammation produite, on pousse la nacelle dans le four (800° C).

Précision 1,5 %. Cette analyse permet un recoupement avec le dosage du sulfure de carbone.

6° DOSAGE DE $(n - 1)$ ATOMES DE SOUFRE

L'oxydation du perthiocarbonate sous courant d'oxygène ou d'air sec, donne comme produit final Na_2SO_4 , à 700°C . Le dosage de SO_2 dans le gaz de combustion permet donc de déterminer $(n - 1)$ atomes de soufre, quel que soit leur état chimique (S réducteur, S polysulfane ou S libre).

Mode opératoire. — L'oxydation a lieu dans le même tube laboratoire que pour le dosage précédent, et dans les mêmes conditions de chauffage. Elle s'effectue sous courant d'air sec. La faible pression partielle d'oxygène ainsi que la température du four (800°C) favorisent la formation de SO_2 . Les gaz de combustion traversent trois barboteurs contenant successivement :

- une solution d'iode N/10 en excès;
- un complément de solution d'iode;
- une petite quantité (3 cm^3) de solution de thiosulfate 0,1 N étendue d'eau, qui réagira avec l'iode entraîné. On réunit ensuite le contenu des trois barboteurs et on dose l'excès d'iode par du thiosulfate N/10.

Précision 1,5 %. Ce dosage permet un recoupement avec les précédents, et une détermination du soufre même s'il n'est pas combiné.

Remarque. — Nous avons dosé le soufre total par deux méthodes usuelles qui vérifiées sur le thiosulfate, donnent des résultats satisfaisants :

- oxydation à l'eau oxygénée en milieu NH_4OH et gravimétrie du BaSO_4 ;
- oxydation à l'eau oxygénée en milieu NaOH et titrage en retour de l'excès de soude selon une méthode décrite par Feher et Berthold [6] pour le dosage des polysulfures.

Avec le perthiocarbonate, ces deux méthodes donnent systématiquement des résultats par défaut (8 à 10 %).

7° RÉCAPITULATION ET CONCLUSION

Nous avons sélectionné des méthodes d'analyse nous permettant de doser séparément :

- l'alcalin par gravimétrie et volumétrie;
- le soufre réducteur;
- le soufre polysulfane;
- le sulfure de carbone;
- le carbone;
- $(n - 1)$ atomes de soufre, indépendamment de leur fonction.

Sur l'un des produits purs que nous avons préparé, les résultats obtenus sont les suivants :

	Na	S réd.	S poly.	CS_2	Total	C	$(n-1)\text{S}$
% calculés pour Na_2CS_4	24,687	17,216	17,216	40,881 C = 6,449 S = 34,432	100	6,449	51,648
% mesurés	24,70	17,25	17,22	40,20 C = 6,34 S = 33,86	99,37	6,34	51,02

Recoupement des deux derniers dosages avec les précédents :

$$\begin{array}{llll} \text{C total} = 6,34 \% & (n - 1)\text{S} & = 51,02 \% \\ \text{C}_{\text{CS}_2} = 6,34 \% & \text{S poly} + \text{S}_{\text{CS}_2} & = 51,08 \% \end{array}$$

L'ensemble de ces résultats démontre l'existence d'un sel de sodium d'anion divalent CS_4^{2-} .

L'identification quantitative des différents types d'atomes de soufre révèle dans cet anion l'existence d'une liaison S-S en plus d'un soufre « réducteur » et de deux soufres « CS_2 », tels qu'on les trouve déjà dans l'anion trithiocarbonate CS_3^{2-} .

Le critère de pureté dans les opérations en série, est le titre en sodium dont la détermination est très précise.

B. Étude des conditions d'obtention d'un produit pur

Yeoman [1] signale un composé de formule Na_2CS_4 , $3 \text{ H}_2\text{O}$ obtenu par addition de sulfure de carbone à une solution alcoolique de disulfure Na_2S_2 et précipitation à l'éther.

En reprenant cette méthode, nous n'avons pas obtenu un produit de composition constante. La teneur en sodium, variable, est systématiquement inférieure à la valeur théorique correspondant à la formule Na_2CS_4 . Le pourcentage moyen d'impureté est de l'ordre de 3 %, mais peut atteindre 10 %.

Dans le but d'améliorer la pureté nous avons tout d'abord ajouté une quantité stœchiométrique de sulfure de carbone à du disulfure de sodium préparé selon Brauer [10]. Sous courant d'hydrogène sec dans l'éthanol absolu il se forme bien du perthiocarbonate de sodium qui, précipité à l'éther ne titre toutefois que 96 à 97 % de Na_2CS_4 .

Les impuretés sont partiellement solubles dans le sulfure de carbone dans lequel le perthiocarbonate est pratiquement insoluble. Mais il ne semble pas possible de purifier davantage par cette méthode.

Par contre une redissolution d'un échantillon impur dans l'éthanol absolu suivie d'une reprécipitation par du sulfure de carbone permet d'atteindre 99 % de pureté.

Pour éviter l'opération de purification par redissolution, nous avons remplacé l'éther comme liquide de précipitation par du sulfure de carbone, en opérant comme suit : dans l'éthanol 100 %, addition de CS_2 à du disulfure de sodium et précipitation par un excès de sulfure de carbone. Le produit ainsi obtenu est Na_2CS_4 pur, mais sous une forme micro-cristalline, qui bouche les filtres. De plus le rendement de la préparation est très faible.

Une démixtion s'observe dans le ballon de préparation entre la solution alcoolique de perthiocarbonate et le sulfure de carbone. Pour éliminer cet inconvénient, la précipitation est faite avec un mélange d'éther et de sulfure de carbone dans des proportions variables après avoir vérifié que l'addition d'éther à une solution de soufre dans le sulfure de carbone, ne provoque ni démixtion, ni précipitation du soufre avant une certaine limite.

La proportion 30 cm³ de CS₂ pour 70 cm³ d'éther nous paraît la mieux indiquée; il n'y a plus de démixtion et le rendement s'améliore : 80 à 95 %. La cristallisation est excellente et la filtration aisée. De la sorte, la pureté des produits obtenus n'est jamais inférieure à 98 %. Les précipitations lentes donnent les meilleurs résultats : en ajoutant le mélange sulfure de carbone-éther goutte à goutte, la pureté du sel atteint 99,5 à 100 %.

Ces conditions étant respectées, le fait de faire réagir le sulfure de carbone avec Na₂S₂ ou avec un mélange de polysulfures ne change pas le résultat. Nous avons donc choisi les quantités stœchiométriques de sodium et de soufre correspondant au composé le plus facile à préparer d'après Brauer [10] : Na₂S₄.

En résumé : La préparation du perthiocarbonate nécessite :

1° une atmosphère d'hydrogène; en effet, nous verrons au chapitre VIII, que le sel peut retenir des molécules d'argon, et il est probable qu'il puisse retenir également de l'azote;

2° le moins possible d'eau, une faible proportion d'eau est cependant utile car dans l'alcool anhydre les phénomènes sont différents. Des traces d'eau suffisent et elles sont introduites naturellement lors du transvasement de l'alcool absolu à l'air libre, par la fixation de l'eau atmosphérique;

3° la présence d'une fraction de CS₂ dans le réactif de précipitation;

4° une cristallisation très lente du sel à partir de la solution.

C. Préparation de Na₂CS₄ (*).

— Dans un ballon de 1 000 cm³, avec reflux, circulation de gaz, ampoule à brome et agitateur magnétique, sous courant d'azote sec, 4,6 g de sodium dans 100 cm³ d'éthanol absolu, barbotage de H₂S sec pendant 1/4 d'heure pour former NaHS.

— On continue la manipulation sous courant d'hydrogène sec;

— addition de 9,6 g de soufre pur broyé. La réaction est totale après une heure de chauffage à 70° C avec agitation si la granulométrie est fine. On obtient une solution rouge sombre de Na₂S₄;

(*) Quelques résultats relatifs au sel pur ont fait l'objet d'une note aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* :

P. SILBER et S. PELLOUX, *C. R. Acad. Sci.*, t. 262, 1966, p. 1006.

— addition de 30 cm³ de CS₂, agitation une heure à 40° C. La solution s'éclaircit par formation de Na₂CS₄;

— précipitation à l'aide du mélange éther + sulfure de carbone dans la proportion de 70 cm³ d'éther pour 30 cm³ de CS₂, ajouté très lentement en agitant continuellement. Avant le début de précipitation, l'addition pourra être rapide mais dès l'apparition des premiers cristaux jusqu'à précipitation d'environ 80 % du Na₂CS₄, l'addition du mélange se fera à la vitesse de 1 cm³/minute environ. La précipitation est totale vers 800 cm³ de mélange. Cette dernière phase de la préparation dure 3 heures;

— ensuite filtration, lavage à l'éther sec dans un extracteur de Soxhlet pendant quelques heures, séchage sous courant d'azote sec, à 40° C.

La poudre jaune ainsi obtenue est un mélange d'hydrates, que l'on place ensuite sous vide en présence d'anhydride phosphorique à 40° ou 50° C pendant 24 heures.

Rendement 80 à 90 %, par rapport au sodium utilisé.

Pureté 99,5 %.

III. COMPORTEMENT DU PERTHIOCARBONATE DE SODIUM SOUS VIDE ET SOUS ATMOSPHÈRES DIVERSES

A. Thermolyse sous vide et sous courant d'azote.

1° ASPECT GLOBAL

Avec des vitesses de chauffe choisies entre 2,5 et 10 degrés/heure on observe les résultats suivants :

— début de perte de poids vers 60° C sous vide et 90° C sous azote;

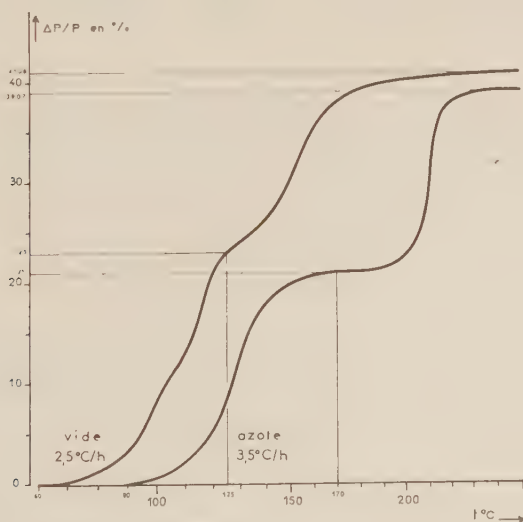


Fig. 1. — Thermolyses sous vide et sous azote.

— fin de perte de poids vers 250° C ;
 — le résidu solide est du disulfure, Na_2S_2 , caractérisé par analyse chimique et radiocristallographique [11].

Le bilan pondéral implique la réaction :



L'allure de la courbe de thermogravimétrie varie avec la vitesse de chauffe mais à 2,5°/heure sous vide ou à 3,5°/heure sous azote, on observe toujours un ralentissement de la vitesse de décomposition à mi-parcours (fig. 1) alors qu'à 10°/heure ce ralentissement n'apparaît plus.

Résultats expérimentaux à vitesse lente (fig. 1).

	Vide	Azote
Na_2CS_4 au départ.....	186,8 mg	317,6 mg
Résidu solide.....	110,1 mg	193,5 mg
$\Delta p/p$ mesuré.....	41,06 %	39,07 %
$\Delta p/p$ calculé pour Na_2S_2 .	40,88 %	40,88 %
Diagramme X.....	$\text{Na}_2\text{S}_2 \alpha + \beta$	$\text{Na}_2\text{S}_2 \alpha + \beta$
$\Delta p/p$ ralentissement	23 % à 125°	21 % de 160 à 190°

Analyse chimique du résidu de la thermolyse sous vide :

	Na	S réd.	S poly.
% calculés pour Na_2S_2 ...	41,81	29,09	29,09
% mesurés	41,8	29,0	28,9

Le ralentissement faible mais systématique sous vide, s'accroît sous azote. Il incite à penser que le processus réel de la décomposition thermique est moins simple que celui qui correspond à la réaction 1.

2° ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES INTERMÉDIAIRES

a) *Étude du ralentissement de la décomposition.*

Au cours des deux thermolyses précédentes, la vitesse de décomposition diminue vers 130° C sous vide et entre 160° et 190° C sous azote. Nous avons repris ces deux manipulations en imposant une marche isotherme à partir de 125° C sous vide et 150° C sous azote.

Les courbes de thermopésée (fig. 2), montrent que sous vide à 125° C, la décomposition continue lentement alors qu'elle s'arrête sous azote à 150° C.

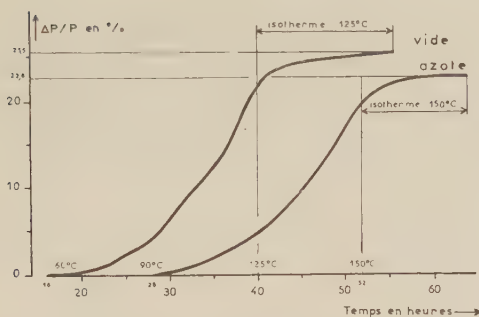


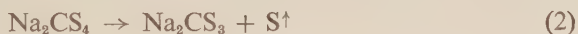
Fig. 2. — Étude du ralentissement de la composition sous vide et sous azote.

Résultats (fig. 2) :

	Vide	Azote
Processus de chauffage.	2,5°/h de 20 à 125° isotherme à 125°	2,5°/h de 20 à 150° isotherme à 150°
Na ₂ CS ₄ au départ	191,6 mg	376,9 mg
Résidu solide	142,7 mg poudre jaune	290,5 mg poudre jaune
Δp/p mesuré	25,5 %	22,8 %
Diagramme X	Na ₂ CS ₄ , Na ₂ CS ₃ β, Na ₂ S ₂ α	Na ₂ CS ₄ , Na ₂ CS ₃ β, Na ₂ S ₂ α

Dans les deux cas, l'étude radiocristallographique manifeste la présence de Na₂CS₃ [4] dans le produit final, à côté de Na₂CS₄ et de Na₂S₂α [11]. Un certain nombre de raies ne sont pas attribuées.

La réaction la plus simple à envisager pour rendre compte de la présence de trithiocarbonate serait la suivante :



avec une perte de poids de 17,2 %. Or l'expérience révèle une perte de poids supérieure et la présence de disulfure, ce qui peut correspondre à la décomposition d'une partie du perthiocarbonate selon la réaction 1.

Remarque. — En chauffant du thiosulfate sous vide, Picon [12] observe une décomposition du sel selon une réaction qui rappelle la précédente :



b) Étude du début de la thermolyse.

Nous avons cherché à séparer les réactions 1 et 2.

Sous vide une série de thermolyses isothermes à des températures voisines de celles du début de la décomposition donne des courbes, toutes semblables, asymptotiques à une parallèle à l'axe des temps après plusieurs jours. A une

température donnée la perte de poids totale varie quelque peu d'un échantillon à l'autre. Mais à 75° C, la perte de poids est toujours inférieure à 17,2 % et au-dessus de 75° C, elle dépasse toujours 17,2 % sans qu'aucun ralentissement ne soit perceptible. Il faut par exemple 10 à 15 jours à 78° C ou 4 jours à 85° C pour atteindre la perte de 17,2 % caractéristique de la réaction 2.

Aux températures utilisées entre 75° et 85° C, l'étude radiocristallographique permet de reconnaître la présence en trois corps :



Dans ces conditions, les réactions 1 et 2 ne sont donc pas séparées, même au début de la thermolyse.

Sous azote les résultats sont comparables. Une thermolyse isotherme à 90° C nous a permis de caractériser sans ambiguïté l'existence de Na_2CS_3 .

Résultats :

- Na_2CS_4 au départ : 274,2 mg poids constant obtenu en 13 jours.
- Résidu solide : 232,2 mg; $\Delta p/p$ mesuré : 15,3 %.

Le résidu est une poudre jaune dont le diagramme X permet de reconnaître Na_2CS_4 , $\text{Na}_2\text{CS}_3\beta$ et des traces $\text{Na}_2\text{S}_2\alpha$. Des raies ne sont pas identifiées. Le spectre X de cette poudre n'est pas modifié par chauffage pendant un mois à 165° C en ampoule scellée. Par contre, après une hydratation sous une tension de vapeur d'eau de 1,7 mm Hg suivie d'une déshydratation, le diagramme X est profondément modifié. La phase dominante est alors $\text{Na}_2\text{CS}_3\beta$ accompagné d'une faible proportion de $\text{Na}_2\text{CS}_3\alpha$ [4].

Un spectre d'absorption infrarouge et une analyse chimique complète sur le produit d'une autre thermolyse isotherme (100° C pendant 13 jours) ont confirmé la présence des trois corps : $\text{Na}_2\text{CS}_4 - \text{Na}_2\text{CS}_3$ et Na_2S_2 .

Résultats :

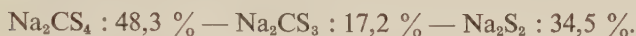
- Na_2CS_4 au départ : 700,2 mg.
- Résidu solide : 600,2 mg — $\Delta p/p$ mesuré : 14,3 %.
- Spectre I. R. : $\text{Na}_2\text{CS}_4 + \text{Na}_2\text{CS}_3$ (cf. chap. V, fig. 4).
- Analyse du résidu :

	Na	S réd.	S poly.	CS_3	Total
% en masse	27,9	19,4	16,6	31,2	95,1 %

Les résultats antérieurs permettent de supposer que la réaction suivante est représentative du phénomène avec une bonne approximation :



Dans cette hypothèse, l'analyse précédente donne pour la composition du résidu :



Le spectre infrarouge, les analyses chimique et radiocristallographique concordent pour montrer que le résidu solide, au début de la thermolyse est constitué de Na_2CS_4 , Na_2CS_3 et Na_2S_2 . Il s'est donc dégagé simultanément du soufre polysulfane et du sulfure de carbone selon les réactions 1 et 2.

Remarques concernant l'analyse chimique :

La somme des résultats de l'analyse fait apparaître un défaut voisin de 5 % que nous attribuons à deux causes :

— la nécessité d'effectuer les quatre dosages sur un échantillon de 600 mg diminue la précision de ceux-ci ;

— il est vraisemblable qu'une fraction du soufre libéré subsiste dans le résidu solide; or le soufre libre n'est pas atteint par les dosages ci-dessus.

3° DISCUSSION

Le perthiocarbonate de sodium se décompose à partir de 60° C sous vide et 90° C sous une atmosphère d'azote. Le stade final de la thermolyse est toujours Na_2S_2 vers 250° C. La réaction globale de décomposition s'écrit :



La mise en évidence de la formation transitoire de Na_2CS_3 implique la réaction suivante :



Il n'a pas été possible de définir un domaine de température où la réaction 2 serait totale et exclusive. L'analyse chimique manifeste une perte simultanée de soufre polysulfane et de sulfure de carbone dès le début de la thermolyse. Nous pensons donc que les deux réactions se produisent dès le début.

A première vue, on pourrait se demander si la formation intermédiaire de trithiocarbonate n'est pas incompatible avec la réaction globale 1. La thermolyse du trithiocarbonate donne en effet du sulfure Na_2S au-dessus de 140° C sous vide [4] et 180° sous azote [13] selon la réaction :



Mais Philippot [13] a montré que Na_2S formé réagit avec le sulfure de carbone, à partir de 180°C , pour donner du disulfure. Le résidu de thermolyse, en présence de sulfure de carbone, est donc le même pour le trithio et le perthiocarbonate de sodium.

Remarque. — La température à laquelle la thermolyse du trithiocarbonate devient notable sous vide ou sous azote (140° ou 180°) correspond sensiblement à celle d'accélération de la perte de poids, après le ralentissement intermédiaire, relevé sur les courbes de thermopésée du perthiocarbonate.

B. Action de l'oxygène exempt d'eau.

Cette étude a un double but :

- connaître la température de début d'oxydation;
- préciser les conditions permettant d'obtenir une réaction quantitative en vue du dosage gravimétrique de l'alcalin comme sulfate.

Les manipulations sont effectuées à la pression atmosphérique sous courant d'oxygène sec.

La décomposition débute vers 90°C pour aboutir à Na_2SO_4 à 700°C selon la réaction :



$\Delta p/p$ mesuré : 23,71 %; $\Delta p/p$ calculé ($\text{Na}_2\text{CS}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$) : 23,73 %.

Une étude isotherme à 90°C donne un résultat en tous points comparable à celui de l'étude similaire sous azote. La perte de poids est lente (environ 15 % en 15 jours). On obtient une poudre jaune dont le diagramme X permet de reconnaître Na_2CS_4 et $\text{Na}_2\text{CS}_3\beta$. A 90°C on observe donc uniquement la décomposition thermique. Le perthiocarbonate de sodium solide est inerte à l'oxygène exempt d'eau, aux températures où il ne subit pas sa propre dissociation.

Remarque. — La réaction d'oxydation est quantitative. Elle s'effectue en deux temps : inflammation et projections entre 100° et 150°C , puis reprise de l'oxydation au-dessus de 200°C . En vue du dosage gravimétrique du sodium comme Na_2SO_4 , le mode opératoire est le suivant :

- creuset pesé avec son couvercle pour tenir compte des projections contre celui-ci;
 - préchauffage pendant une heure à 150°C ;
 - chauffage à 700°C pendant 12 heures pour obtenir Na_2SO_4 pur.
- Dans ces conditions, la dispersion des résultats sur un même composé est de l'ordre de 1 pour 1 000.

C. Action de la vapeur d'eau exempte d'oxygène.

Le perthiocarbonate de sodium est très hygroscopique. L'étude du système $\text{Na}_2\text{CS}_4\text{-H}_2\text{O}$ vap. entre 20° et 50° C fait l'objet du chapitre VI.

L'expérience a montré qu'à 50° C et sous une pression partielle de vapeur d'eau de 2 mm Hg, le sel se maintient anhydre. Nous avons étudié l'action de l'eau exempte d'oxygène, sur le sel anhydre, en fonction de la température. Dans ce but, nous avons balayé la thermobalance par un courant d'azote entraînant de la vapeur d'eau sous une pression partielle voisine de 2 mm Hg.

— Jusque vers 90° C nous n'observons aucune action de l'eau sur Na_2CS_4 .

— A 90° C, on observe une perte de poids très lente comparable à celle observée sous azote sec :

Résultats expérimentaux :

— Na_2CS_4 au départ : 428,3 mg; résidu solide : 363,2 mg poudre jaune.

— $\Delta p/p$ mesuré : 15,2 % en 14 jours;

— diagramme X : $\text{Na}_2\text{S}_4 + \text{Na}_2\text{CS}_3\beta + \text{Na}_2\text{S}_2\alpha$.

Conclusion. — En l'absence d'oxygène, Na_2CS_4 est insensible à la vapeur d'eau, aux températures où il ne subit pas de décomposition propre, si on se place dans des conditions telles que l'hydratation ne soit pas possible.

D. Action simultanée de l'oxygène et de la vapeur d'eau.

Nous avons étudié le phénomène en balayant la thermobalance par un courant d'oxygène et de vapeur d'eau à la température du laboratoire. Avec une pression partielle d'eau de 3,5 mm, le poids constant est atteint en deux jours.

— Si nous continuons l'expérience par un chauffage à 10°/heure, sous

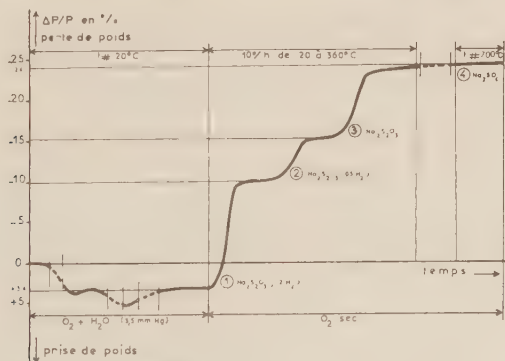


Fig. 3. — Action de l'oxygène en présence de vapeur d'eau.

oxygène sec de 20° à 360° C, suivi de quelques heures à 700° C, nous obtenons la courbe figure 3.

Résultats expérimentaux :

Masse de Na_2CS_4 au départ : 166,5 mg.

Variations de poids calculées pour		Variations de poids mesurées pour
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2 H_2O :	+ 4,3 %	Palier 1 : + 3,4 %
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,5 H_2O :	- 10,3 %	Palier 2 : - 9,9 %
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:	- 15,11 %	Palier 3 : - 15,15 %
Na_2SO_4 :	- 23,7 %	Palier 4 : - 24,1 %

— Si, après avoir atteint le poids constant correspondant au palier 1, nous continuons l'expérience par une déshydratation sous vide (10^{-4} mm de mercure) vers 20° C, nous obtenons du thiosulfate de sodium anhydre, caractérisé par l'étude pondérale et radiocristallographique.

Conclusion. — En présence de vapeur d'eau, Na_2CS_4 est sensible à l'oxygène à 20° C. Compte non tenu de l'eau d'hydratation des solides, la réaction est la suivante :



E. Conclusions.

1° STABILITÉ THERMIQUE

Le perthiocarbonate de sodium cristallisé est un sel fragile. Il se décompose dès 60° C sous vide ou dès 90° C à la pression atmosphérique pour donner Na_2S_2 à 250° C.

Deux réactions ont été mises en évidence :



La réaction 1 représente un aspect global de la thermolyse.

La réaction 2 a lieu au début de la décomposition, simultanément à la précédente.

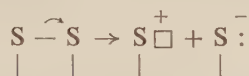
2° L'espèce Na_2CS_4 n'est pas décomposée par l'oxygène sec ou par la vapeur d'eau exempte d'oxygène, aux températures où la dissociation ci-dessus n'intervient pas.

3° Par contre elle réagit dès 20° C avec le mélange $O_2 + H_2O$ pour donner du thiosulfate de sodium selon une réaction quantitative.

Remarque. — La vapeur d'eau en présence de rayonnement ultra-violet ou visible, donne un dégagement d'hydrogène sulfuré, mais ce phénomène n'affecte que la surface libre des échantillons. Il n'est guère amplifié sous le rayonnement d'un arc à mercure. Nous avons tout de même jugé préférable d'abriter de la lumière les hygromètres et les tensiomètres utilisés pour l'étude du système $Na_2CS_4-H_2O_{vap.}$

IV. CARACTÈRES CHIMIQUES DE L'ION CS_4^{2-} .

La caractéristique dominante de la réactivité de la liaison soufre-soufre est son aptitude à se soumettre à une scission hétérolytique au cours d'une réaction avec un agent nucléophile suivant le schéma :



L'agent nucléophile s'unit au soufre auquel il manque un doublet.

Les études cinétiques effectuées avec des produits organiques renfermant une ou plusieurs liaisons soufre-soufre amènent à conclure à un mécanisme S_{N2} .

Cette interprétation pour la rupture de la liaison S-S de composés minéraux est retenue par Schmidt [19] qui conclut à la possibilité de généraliser et de prévoir d'autres réactions du même type avec divers agents nucléophiles comme : S^{2-} , SH^- , CN^- , OH^- , SO_3^{2-} , SO_3H^- , NO_2^- , les réactifs de Grignard, les métaux alcoyles, etc...

Sur la base de ces connaissances, deux aspects complémentaires ont retenu notre attention :

a) Nous avons recherché si les perthiocarbonates se soumettaient au type de dégradation nucléophile caractéristique de la liaison S-S.

b) Nous avons examiné si l'anion trithiocarbonate CS_3^{2-} était susceptible de provoquer une dégradation nucléophile de la molécule S_8 .

A. Dégradation sulfitique de l'ion CS_4^{2-} .

Par analogie avec les travaux de Schmidt [7] qui utilise la dégradation des sulfanes par l'ion sulfite à des fins analytiques, nous avons décrit au chapitre II une méthode de dosage employée avec succès pour le perthiocarbonate.

Nous avons vérifié au préalable que le trithiocarbonate est inerte au sul-

fite. Toutes conditions identiques par ailleurs, il n'apparaît en effet aucune trace de thiosulfate.

Rappelons le principe de l'expérimentation avec le perthiocarbonate :

— la réaction suivante est totale en présence d'un excès de sulfite :



— le trithiocarbonate formé est éliminé de la solution par un excès de carbonate de cadmium :



— si, après filtration, on ajoute du formol pour masquer l'excès de sulfite, il ne reste plus, dans le filtrat que les ions thiosulfates qui puissent réagir avec l'iode. Effectivement l'iode nécessaire est en quantité stœchiométrique par rapport au perthiocarbonate utilisé, suivant la réaction 3.

Conclusion : Par analogie avec les travaux précités sur la réactivité de la liaison S-S, la réaction 3 apporte une preuve de l'existence d'une telle liaison dans l'ion CS_4^{2-} .

— La précision et la reproductibilité des résultats obtenus, permettent d'en faire une bonne méthode d'analyse, permettant de distinguer sans ambiguïté les perthiocarbonates des trithiocarbonates.

B. Caractère nucléophile de l'anion CS_3^{2-} .

1° ACTION D'UN TRITHIOCARBONATE SUR LE SOUFRE EN SOLUTION

Il nous a semblé que l'ion CS_3^{2-} pourrait se comporter vis-à-vis de composés à chaîne de soufre, comme un agent nucléophile tendant à former l'ion CS_4^{2-} . Nous l'avons fait réagir sur le soufre corps simple en solution exempte d'eau. Les précautions opératoires sont celles précisées au chapitre II. Sous courant d'hydrogène sec, Na_2CS_3 est dissout dans de l'éthanol pur. On ajoute un excès de soufre en solution dans le sulfure de carbone sans aller jusqu'à la démixtion des liquides. Après un quart d'heure d'agitation, le précipité obtenu par addition d'un mélange éther- CS_2 est filtré, lavé puis séché.

Partant de Na_2CS_3 pur, on obtient ainsi Na_2CS_4 pur.

En conclusion, sachant que le mécanisme de réaction d'un agent même faiblement nucléophile sur S_8 , est du type $\text{S}_{\text{N}2}$, avec comme première étape l'ouverture de l'anneau, suivie de la dégradation progressive de la chaîne de soufre, l'expérience précédente montre que le trithiocarbonate se comporte envers S_8 comme un agent nucléophile.

Application. — Cette réaction fournit une nouvelle méthode de préparation des perthiocarbonates à partir des trithiocarbonates correspondants.

2° ACTION D'UN TRITHIOCARBONATE SUR LE SOUFRE FONDU EN L'ABSENCE DE SOLVANT

Le trithiocarbonate réagit sur le soufre fondu en l'absence de solvant.

Si on analyse aux rayons X le produit obtenu en chauffant des mélanges de Na_2CS_3 et de soufre dans des ampoules scellées sous vide, on obtient les résultats suivants :

— le mélange $\text{Na}_2\text{CS}_3 + 1 \text{ S}$ commence à réagir vers 140°C pour donner Na_2CS_4 . Après 3 jours à 160°C , il subsiste essentiellement Na_2CS_4 avec des traces de Na_2S_2 et de soufre,

— le mélange $\text{Na}_2\text{CS}_3 + 5 \text{ à } 10 \text{ S}$, chauffé plusieurs jours à 165°C donne Na_2CS_4 et le soufre en excès.

C. Discussion et conclusion.

Gattow [2] a constaté l'absence de réaction entre l'acide trithiocarbonique et le soufre dans un solvant non polaire. Ce résultat n'est pas incompatible avec le nôtre puisque l'on sait que les réactions de substitution nucléophile sont très sensibles à la polarité du solvant et que l'acide n'est pas dissocié dans les conditions où cet auteur a opéré.

Nous avons montré que le perthiocarbonate réagit avec le sulfite pour donner du trithiocarbonate et du thiosulfate. Cette réaction qui distingue les anions CS_4^{2-} et CS_3^{2-} , implique l'existence d'une liaison S-S dans l'ion CS_4^{2-} . Elle est donc incompatible avec une structure tétraédrique de l'ion, telle qu'elle a été proposée par McGlynn et Kasha [20] et déjà réfutée par Gattow [2] dans le cas de l'acide.

Nous avons établi aussi que le trithiocarbonate se comporte envers le soufre corps simple comme un agent nucléophile. Par analogie avec le mécanisme connu pour l'action d'autres agents nucléophiles, il y aurait d'abord ouverture de l'anneau S_8 , puis dégradation par étapes des composés polysulfurés formés.

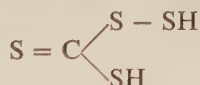
V. ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE L'ION CS_4^{2-} .

On ne connaît pas de spectre infrarouge de perthiocarbonates.

Gattow et Wortmann [2] ont étudié l'acide H_2CS_4 en solution à 10 % dans CCl_4 ; ils ont comparé son spectre à ceux de l'acide H_2CS_3 et du mélange

$\text{H}_2\text{CS}_3 + \text{S}$. Ils ont observé, entre autres, que les deux vibrations $\nu_{\text{S-H}}$ sont fortement séparées (2 575 et 2 395 cm^{-1}). Comparé aux vibrations correspondantes dans H_2S gazeux, qui, malgré leur couplage, sont beaucoup plus proches ($\nu_s = 2\,615$ et $\nu_a = 2\,627$), ce résultat implique deux liaisons S-H de forces différentes dans l'acide H_2CS_4 .

Ces deux auteurs en retiennent une forte présomption pour la formule :



qui est compatible avec les caractères chimiques de l'ion tels que nous les avons déterminés (chapitre IV).

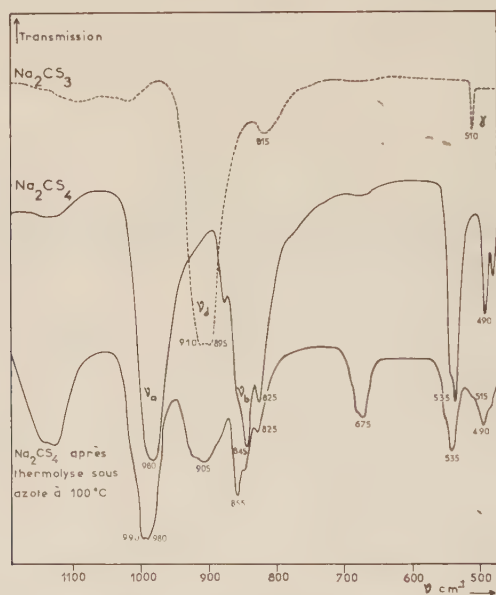


Fig. 4. — Spectres infrarouges.

Les fréquences de vibration du perthiocarbonate de sodium cristallisé sont (*) (fig. 4) :

480 f, 490 m, 535 F, 675 tf, 825 f, 845 FF, 875 f, 980 FF, 1 130 tf.

Pour l'interprétation de ce spectre, nous utilisons les données concernant :

- l'ion trithiocarbonate CS_3^{2-}
- et l'ion carbonate plus ou moins complexé.

(*) f = faible; m = moyen; F = fort; tf = très faible; FF = très fort.

A. Anion trithiocarbonate.

L'ion libre, étudié par analogie avec l'ion carbonate [21] appartient au groupe ponctuel de symétrie D_{3h} de représentation :

$$\Gamma = A'_1 + A''_2 + 2 E'$$

Les travaux de Müller et Krebs [22] permettent d'envisager les valeurs moyennes suivantes pour les vibrations fondamentales de l'ion CS_3^{2-} dans les trithiocarbonates solides :

$\nu_1(A'_1)$: 520 cm^{-1} ν_s vibration de valence C-S symétrique;

$\nu_3(E')$: 905 cm^{-1} ν_d vibration de valence C-S doublement dégénérée;

$\nu_4(E')$: 320 cm^{-1} δ_d vibration de déformation de CS_3 dans le plan;

$\nu_2(A''_2)$: γ vibration de déformation hors du plan, se trouvera dans la région de ν_1 , avec des inversions possibles quant à sa position par rapport à ν_1 , lorsque celle-ci sera présente dans le spectre. La vibration ν_1 , inactive en infrarouge dans l'ion libre, n'apparaîtra qu'à la suite d'une diminution de symétrie. Son intensité sera faible, très inférieure à ν_3 .

L'ensemble des résultats relatifs aux trithiocarbonates alcalins [13] alcalino-terreux et de plomb [23] confirme ces attributions et révèle la présence, dans le spectre de presque tous ces solides, de la bande correspondant à la vibration ν_1 . De plus, la vibration ν_3 apparaît plus ou moins dédoublée suivant la nature du cation et le degré d'hydratation. L'exemple du sel de plomb anhydre est significatif à cet égard; les levées de dégénérescence qu'on y observe pour les vibrations ν_3 et ν_4 indiquent pour l'anion CS_3^{2-} , un groupe de symétrie C_{2v} ou même inférieur. En effet, le dédoublement de la bande correspondant à ν_3 porte sur 53 cm^{-1} (889-942) pour la variété cristalline hexagonale de ce sel, et sur 66 cm^{-1} (871-937) pour la variété orthorhombique. Cela traduit une déformation nette de l'ion CS_3^{2-} , plus importante dans la maille la moins symétrique.

B. Complexes renfermant l'anion carbonate.

Trois types de complexes ont été étudiés par Nakamoto [24]. Fujita [25] a complété l'étude précédente par un calcul théorique des fréquences normales. Leurs observations se résument comme suit en ce qui concerne l'ion carbonate :

1° Pour le composé $[Co_{III}(NH_3)_6]ClCO_3$, dans lequel CO_3^{2-} ne rentre pas dans le groupe complexé, ν_1 est inactif, ν_3 est faiblement dédoublé (20 cm^{-1}), comme pour la calcite où seul intervient le champ cristallin.

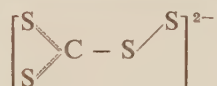
2° Dans le complexe unidentate $[\text{Co}_{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{Br}$, ν_1 est actif, ν_3 est fortement dédoublé (80 cm^{-1}).

3° Dans le complexe bidentate $[\text{Co}_{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$, les deux modifications précédentes sont amplifiées.

L'effet d'une liaison chimique sur l'ion carbonate se traduit donc par un dédoublement de ν_3 beaucoup plus important que le dédoublement provoqué par effet de site cristallin.

C. Ion perthiocarbonate.

Les indications de Gattow [2] concernant l'acide H_2CS_4 d'une part, nos résultats prouvant l'existence d'une liaison S-S dans l'anion, d'autre part, permettent de formuler l'hypothèse suivante pour la structure de CS_4^{2-} :



Pour les 5 atomes de l'édifice on doit trouver $15 - 6 = 9$ vibrations. En première approximation, la décomposition en fréquences de groupe nous permet d'en attribuer 6 à l'ensemble CS_3 , l'atome de soufre supplémentaire étant responsable des 3 autres, selon le tableau de corrélation suivant :

CS_3^{2-}	CS_4^{2-}	
$\nu_1(\text{A}_1') = \nu_s \rightarrow \nu_s(\text{CS}_3)$		$\left. \begin{array}{l} \nu_a(\text{CS}_3) \\ \nu_b(\text{CS}_3) \\ \delta_a(\text{CS}_3) \\ \delta_b(\text{CS}_3) \end{array} \right\} \text{Groupe CS}_3$
$\nu_2(\text{A}_2'') = \gamma \rightarrow \gamma(\text{CS}_3)$		
$\nu_3(\text{E}') = \nu_d \rightarrow \begin{array}{l} \nearrow \nu_a(\text{CS}_3) \\ \searrow \nu_b(\text{CS}_3) \end{array}$		
$\nu_4(\text{E}') = \delta_d \rightarrow \begin{array}{l} \nearrow \delta_a(\text{CS}_3) \\ \searrow \delta_b(\text{CS}_3) \end{array}$		
	$\left. \begin{array}{l} \nu(\text{S-S}) \\ \delta(\text{C-S-S}) \\ \gamma(\text{C-S-S}) \end{array} \right\} \text{Groupe S-S}$	

Nous appelons ν_a et ν_b les deux fréquences issues de ν_d .

Nous appelons δ_a et δ_b les deux fréquences issues de δ_d .

1° VIBRATIONS DU GROUPE CS_3

On sait qu'une diminution de symétrie se traduit par :

- l'apparition de fréquences inactives;
- un dédoublement de vibrations dégénérées.

L'effet d'une liaison chimique sur l'un des atomes de soufre du groupe CS_3 sera supérieur à l'effet du champ cristallin.

Conséquence pour l'ion CS_4^{2-} :

- $\nu_s(\text{CS}_3)$ doit être active en infrarouge;
- les vibrations ν_a et ν_b , issues de ν_d doivent être fortement séparées, sans doute d'une valeur très supérieure aux 66 cm^{-1} observés avec PbCS_3 .

Effectivement la figure 4 qui reproduit les spectres des trithio et perthiocarbonates de sodium solides montre qu'on peut attribuer sans ambiguïté les fréquences ν_a et ν_b (séparées de 135 cm^{-1}) comme suit :

	Na_2CS_3	PbCS_3	Na_2CS_4
$\nu_3 = \nu_d$	$\begin{cases} 910 \\ 890 \end{cases}$	$\begin{cases} 937 \\ 871 \end{cases}$	$\begin{cases} \nu_a = 980 \\ \nu_b = 845 \end{cases}$

Les fréquences de $\nu_s(\text{CS}_3)$ et $\gamma(\text{CS}_3)$ sont dans la région de 500 cm^{-1} .

2° VIBRATIONS DU GROUPE S-S

L'étude infrarouge de composés à chaîne de soufre donne les fréquences suivantes [26] :

$\nu(\text{S-S}) = 440 \text{ à } 510 \text{ cm}^{-1}$ forte en Raman, faible en I. R.

$\delta(\text{S-S-S}) = 150 \text{ à } 250 \text{ cm}^{-1}$.

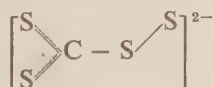
$\gamma(\text{S-S-S}) = 100 \text{ à } 120 \text{ cm}^{-1}$.

D'après Siebert [27], la première de ces trois vibrations, la seule que nous puissions atteindre, est à une fréquence de 540 cm^{-1} pour S_2Cl_2 et 529 cm^{-1} pour S_2Br_2 .

Pour l'ion CS_4^{2-} , $\nu(\text{S-S})$ devrait donc apparaître dans la région de 500 cm^{-1} . Il ne nous est pas possible actuellement d'attribuer cette fréquence dans le spectre de l'ion CS_4^{2-} , car elle est dans la même région que les fréquences $\nu_s(\text{CS}_3)$ et $\gamma(\text{CS}_3)$.

D. Conclusion et application.

Tenant compte des propriétés chimiques de l'ion CS_4^{2-} et des quelques données relatives à l'acide absolu H_2CS_4 , nous avons émis l'hypothèse suivante pour la structure de cet ion :



En utilisant ce que l'on sait sur l'ion trithiocarbonate et sur l'ion carbonate plus ou moins complexé, cette hypothèse permet une interprétation satisfaisante du spectre infrarouge du perthiocarbonate solide.

Le dédoublement de la fréquence ν_3 du groupe CS_3 très supérieur à l'effet de champ cristallin, confirme notre hypothèse.

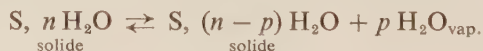
Nous avons pu attribuer les bandes $\nu_a = 980 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_b = 845 \text{ cm}^{-1}$ issues de $\nu_3 = \nu_d$ de l'anion CS_3^{2-} .

La spectroscopie infrarouge permet l'identification sans ambiguïté des anions tri et perthiocarbonates. L'exemple donné figure 4 concerne le résidu de thermolyse sous azote à 100°C pendant 13 jours, cité au chapitre III. Entre les deux bandes $\nu_a = 980\text{-}990$ et $\nu_b = 855$ de l'ion CS_4^{2-} nous voyons nettement apparaître la fréquence ν_d de l'ion CS_3^{2-} .

VI. ÉTUDE DU SYSTÈME $\text{Na}_2\text{CS}_4 \text{ solide} \text{--} \text{H}_2\text{O}_{\text{vapeur}}$

L'une des meilleures méthodes pour reconnaître la formation ou non de combinaisons définies dans un système solide-gaz, pour déterminer leur composition et pour délimiter leur domaine d'existence en fonction de la pression partielle du gaz ainsi que les conditions de leurs transformations mutuelles, consiste à établir des isothermes en vase clos.

L'allure générale d'un isotherme « en cascade » est bien connue dans le cas de l'existence de plusieurs hydrates définis d'un sel donné. Rappelons que dans le mode de représentation graphique usuel — pression de vapeur en fonction de la composition de la fraction condensée du système — chaque phase définie est caractérisée, à la température considérée, par un domaine de stabilité entre deux valeurs précises de la tension, et que ces deux tensions correspondent chacune à un équilibre du type :



A. Résultats à 20°C .

La figure 5 représente les tensions des équilibres apparents, en fonction du degré d'hydratation global de la phase condensée. Dans l'ensemble, les valeurs mesurées lors de l'hydratation sont supérieures à celles relevées lors d'une déshydratation, pour une composition donnée de la fraction condensée du système. On observe de nombreuses irrégularités et des anomalies, plus importantes et plus fréquentes lors de l'hydratation, en dépit des précautions prises en raison de la fragilité du sel étudié.

1° DÉSHYDRATATION ISOTHERME A 20° C (fig. 5, traits pleins)

Le degré d'hydratation du solide le plus riche en eau, mais exempt de solution, correspond sensiblement à la formule $\text{Na}_2\text{CS}_4 \cdot 3,7 \text{H}_2\text{O}$. Nous l'appellerons phase D.

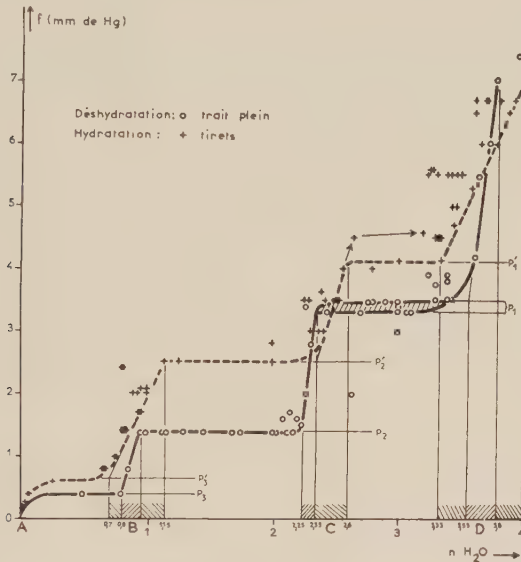


Fig. 5. — Isotherme 20° C.

La déshydratation isotherme de cette phase s'opère en trois stades successifs révélant l'existence de deux nouvelles phases hydratées C et B avant d'arriver au sel anhydre A. Les portions d'isotherme de tension fixe sont nettes. Les tensions correspondant aux systèmes invariants par voie isotherme sont les suivantes :

$$D \rightarrow C : p_1 \simeq 3,4 \text{ mm}$$

$$C \rightarrow B : p_2 = 1,4 \text{ mm}$$

$$B \rightarrow A : p_3 = 0,4 \text{ mm.}$$

Les portions d'isotherme à forte variation de tension (système monovariant) représentent chacune, en principe, le domaine d'existence d'une phase donnée. On remarque que la composition de chacune des 3 phases hydratées n'est pas fixe dans le domaine de tension qui lui revient. En extrapolant les différentes portions rectilignes de la courbe expérimentale,

les degrés d'hydratation limites de chaque phase se déterminent comme suit :

$$D = 3,55 \text{ à } 3,80 \text{ H}_2\text{O par Na}_2\text{CS}_4$$

$$C = 2,25 \text{ à } 2,35 \text{ H}_2\text{O par Na}_2\text{CS}_4$$

$$B = 0,95 \text{ à } 0,80 \text{ H}_2\text{O par Na}_2\text{CS}_4.$$

Remarques :

— A et B sont des poudres jaunes; la phase C est jaune-orangé; la phase D est orangé-rouge, avec des cristaux plus ou moins mouillés;

— les temps nécessaires pour passer d'une phase hydratée à la phase suivante, par pompage à 20° C, sont de :

$$\text{quelques minutes} \quad D \rightarrow C$$

$$15 \text{ à } 30 \text{ minutes} \quad C \rightarrow B$$

$$\text{quelques heures à quelques jours} \quad B \rightarrow A.$$

2° HYDRATATION ISOTHERME A 20° C (fig. 5, tiret)

Pour le tracé de la courbe, nous avons retenu le degré d'hydratation maximum, observé le plus souvent avec des échantillons étant arrivés à poids constant au bout de 8 à 10 jours. Étant donné la lenteur du phénomène, il est permis d'admettre que, sous une tension donnée, les degrés d'hydratation plus petits sont plus éloignés des conditions d'équilibre. L'isotherme ainsi obtenu a une allure comparable à celle de l'isotherme de déshydratation, mais décalée vers des pressions plus élevées.

En négligeant pour le moment des singularités d'autant plus fréquentes que l'expérimentation porte sur des phases plus hydratées, on peut reconnaître trois paliers de tension fixe, moins étendus que lors de la déshydratation, mais suffisamment nets pour indiquer la formation, au départ du sel anhydre, de trois phases hydratées, de composition variable, qui peuvent correspondre aux trois phases hydratées obtenues par déshydratation, ce qui se confirme par radiocristallographie. Les limites de composition de phases mises en évidence par déshydratation sont plus écartées. Ainsi, par extrapolation des portions rectilignes de la courbe expérimentale, les valeurs limites sont :

$$D = 3,33 \text{ à } 4,00 \text{ H}_2\text{O par Na}_2\text{CS}_4$$

$$C = 2,35 \text{ à } 2,55 \text{ H}_2\text{O par Na}_2\text{CS}_4$$

$$B = 0,70 \text{ à } 1,15 \text{ H}_2\text{O par Na}_2\text{CS}_4.$$

Les tensions correspondant aux systèmes invariants sont :

$$C \rightarrow D : p'_1 \simeq 4,1 \text{ mm}$$

$$B \rightarrow C : p'_2 \simeq 2,5 \text{ mm}$$

$$A \rightarrow B : p'_3 \simeq 0,7 \text{ mm.}$$

Remarque. — Malgré les précautions prises en raison de la fragilité du sel et de la lenteur du phénomène d'hydratation, il arrive qu'on observe des degrés d'hydratation inférieurs à ce qu'ils devraient être d'après la courbe figure 5, lors de la préparation des phases B, C et D sous des tensions déterminées. Deux exemples nous paraissent significatifs :

1° un échantillon arrivé à 2,56 H₂O par Na₂CS₄ sous 4,00 mm s'est maintenu sous forme de phase C (2,65 H₂O) sous 4,50 mm, tension sous laquelle on obtient généralement un produit correspondant à la phase D. Un simple changement d'hygrostat s'est traduit par une hydratation rapide à 3,20 H₂O sous une tension à peine plus élevée, 4,58 mm (fig. 5, points reliés par une flèche);

2° un échantillon de la phase D a été soumis à une série d'hydratations sous une tension de 6,70 mm, suivies de déshydratations sous vide de 10⁻⁵ mm. Le degré d'hydratation augmente progressivement à chaque cycle, de 3,7 jusqu'à 4,8 H₂O par Na₂CS₄, alors que le diagramme X reste celui de la phase D.

Ces singularités relèvent de la nature particulière des phases hydratées.

En conclusion : L'étude isotherme à 20° C met en évidence trois phases hydratées B, C et D qui ne sont pas des composés définis.

Les degrés d'hydratation varient avec la pression et le mode d'obtention du composé. Les courbes d'hydratation et de déshydratation manifestent une hystérèse importante.

B. Résultats à 40 °C

Ils sont représentés par la figure 6 qui ressemble à la précédente. On retrouve de nombreuses singularités malgré toutes les précautions prises. Les vitesses d'hydratation sont supérieures : le poids constant est atteint en 3 ou 4 jours.

1° DÉSHYDRATATION ISOTHERME A 40° C (fig. 6, trait plein)

A 40° C, la phase D est instable. On obtient souvent une forte proportion de solution et les produits de déshydratation ont un aspect vitreux. Nous sommes donc partis de la phase C bien cristallisée. On retrouve les mêmes phases hydratées qu'à 20° C (teneur en eau comparable et même diagramme X).

$$C = 2,5 \text{ à } 2,3 \text{ H}_2\text{O par Na}_2\text{CS}_4$$

$$B = 1,0 \text{ à } 0,75 \text{ H}_2\text{O par Na}_2\text{CS}_4.$$

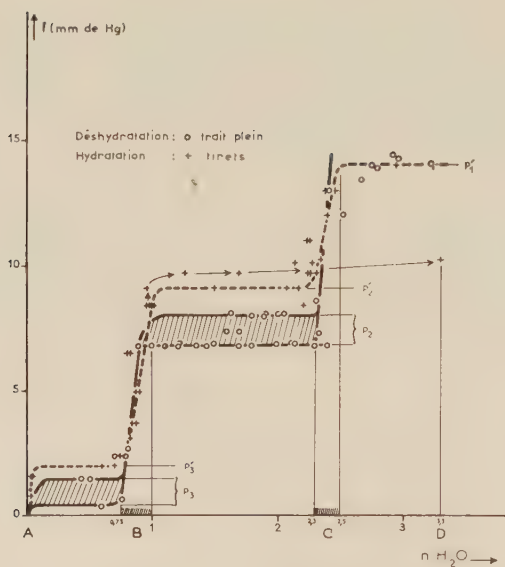


Fig. 6. — Isotherme 40° C.

Les pressions d'équilibre des différents systèmes varient un peu d'un échantillon à l'autre :

$$C \rightarrow B : 6,8 < p_2 < 8,2 \text{ mm}$$

$$B \rightarrow A : 0,4 < p_3 < 1,5 \text{ mm.}$$

2° HYDRATATION ISOTHERME A 40° C (fig. 6, tiret)

Les phases hydratées ont pour composition :

$$D = 3,3 \text{ H}_2\text{O par Na}_2\text{CS}_4 \text{ (pâte rouge mouillée)}$$

$$C = 2,3 \text{ à } 2,5 \text{ H}_2\text{O par Na}_2\text{CS}_4$$

$$B = 0,75 \text{ à } 1,0 \text{ H}_2\text{O par Na}_2\text{CS}_4.$$

Les pressions d'équilibre des trois systèmes sont :

$$C \rightarrow D \quad p'_1 \simeq 14 \text{ mm}$$

$$B \rightarrow C \quad p'_2 = 9,1 \text{ mm}$$

$$A \rightarrow B \quad p'_3 = 2,0 \text{ mm.}$$

Remarque. — A 40° C, la phase D, est habituellement mouillée de solutions. Par contre l'échantillon dont les points figuratifs sont reliés par des flèches, a subi une évolution particulière : il a d'abord manifesté un retard

de transformation en restant sous forme de phase B sous 9,1 mm de tension; puis il a commencé à s'hydrater à 9,7 mm : 1,28 H₂O, 1,7 H₂O et à 10,25 mm il s'est transformé en phase D, bien cristallisée.

En conclusion : A 40° C, on retrouve l'hystérèse entre les courbes de déshydratation et d'hydratation.

Les compositions des trois phases hydratées sont du même ordre de grandeur que dans l'isotherme à 20° C, ce qui semble indiquer une identité des phases, identité confirmée par radiocristallographie.

C. Conclusion des études isothermes à 20 et 40° C.

Par déshydratation à partir du solide le plus riche en eau :

On observe quatre zones distinctes de chute brutale de la tension de vapeur avec variation restreinte de la composition globale de la fraction condensée du système. Entre deux de ces zones successives, il existe un palier de tension fixe avec variation nette de la composition globale de l'ensemble condensé.

Une telle courbe isotherme rappelle la courbe en escalier correspondant à la décomposition d'une série d'hydrates d'un sel donné. Elle laisse donc présumer l'existence de quatre phases solides distinctes.

Par hydratation du produit anhydre :

On retrouve quatre zones de variation forte de pression pour un changement limité de la composition de l'ensemble condensé (variation moins brutale que par déshydratation). Entre ces zones, des paliers de tension constante correspondent sensiblement à ceux relevés par déshydratation, mais sous des pressions respectives plus élevées.

Cet aspect de l'étude isotherme à 20° et 40° C permet de conclure à l'existence de quatre phases distinctes, existence confirmée par l'étude radiocristallographique :

Le sel anhydre (phase A) commence à fixer de l'eau sous des tensions très faibles. Des précautions rigoureuses doivent être respectées pour sa conservation.

Les phases hydratées (B, C et D) ne sont pas des composés définis; leur teneur en eau varie avec la tension qui les surmonte, et elle ne semble pas correspondre à des rapports stœchiométriques simples.

A 20° et 40° C, les courbes d'hydratation et de déshydratation manifestent une hystérèse importante, les tensions étant, dans l'ensemble, plus

élevées pour une composition donnée de la fraction solide lors de l'hydratation. En parcourant plusieurs fois de suite le cycle d'hystérèse, la teneur en eau des phases solides augmente quelque peu. Lors d'un premier parcours, un nombre plus ou moins grand de résultats de mesures apparaît aberrant. A une pression déterminée, le degré d'hydratation varie d'un échantillon à l'autre; de plus, des tensions apparemment fixes ne s'établissent qu'avec lenteur dans notre système.

Toutes nos observations amènent à penser que le comportement des trois phases s'apparente à celui des composés d'inclusion. On sait en effet que dans ce type de solides, la saturation des espaces disponibles dans le réseau cristallin pour l'hébergement de molécules d'eau correspond à un état idéal limite, et que lors de leur déshydratation, une fraction de l'eau s'échappe aisément sans grand dommage pour le réseau cristallin, alors qu'une autre fraction peut rester emprisonnée de façon parfois tenace.

L'ensemble de ces observations est conforme à ce que l'on sait par ailleurs sur les composés d'inclusion (Barrer [28]).

Remarque. — L'existence d'un produit de formule $\text{Na}_2\text{CS}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, seule forme solide signalée jusqu'ici pour le perthiocarbonate de sodium apparaît comme tout à fait improbable. Nous n'avons reconnu aucun hydrate défini dans le système étudié. A la limite, la phase B pourrait admettre la formule $\text{Na}_2\text{CS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mais sa composition varie avec la tension de vapeur comme celle des deux autres phases hydratées.

D. Étude polytherme, méthode de préparation et enthalpies de formation.

Les tensions sont mesurées pour des équilibres apparents obtenus par déshydratation, et par températures croissantes, ce qui correspond à une perte d'eau par la phase solide. On retrouve les singularités signalées pour l'étude isotherme. Si après être passés de 20° à 50°C , nous reprenons les mesures de 50° à 20° , par températures décroissantes, les pressions mesurées sont supérieures.

1° RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Ils sont représentés graphiquement figure 7. Les domaines hachurés correspondent aux trois équilibres entre les quatre phases D, C, B, A, prises successivement deux à deux. Les équilibres devraient être monovariants. En fait, par suite de la nature particulière des phases hydratées, on observe une fluctuation de la pression, d'un échantillon à l'autre. En

dehors de ces zones hachurées se trouvent les différents domaines où chacune des quatre phases solides existe seule.

Au total l'étude polytherme confirme les conclusions des études isothermes.

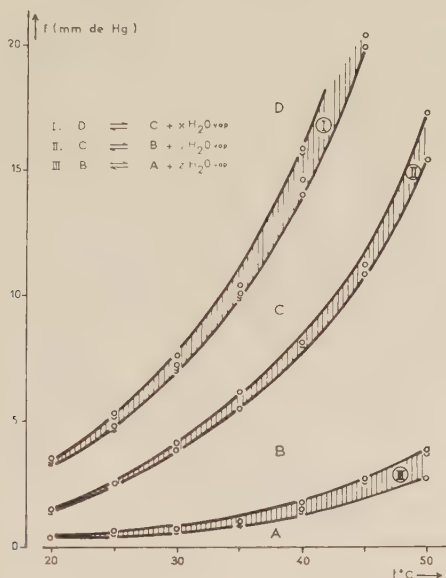


Fig. 7. — Étude polytherme.

2° APPLICATION : MÉTHODE DE PRÉPARATION DES QUATRE PHASES

Phase A. — Le domaine d'existence du sel anhydre est petit. A 20° C, ce sel s'hydrate déjà sous une tension de l'ordre de 2/10 mm Hg. Inversement, partant d'une phase hydratée, seul un traitement énergique sous vide à 40° ou 50° C, en présence d'anhydride phosphorique permet d'obtenir rapidement (quelques heures) et sûrement la phase A.

Phases hydratées. — Compte tenu des retards de transformation, la méthode la plus souple pour préparer l'un des hydrates, consiste à placer du sel anhydre dans un hygrostat à 20° C, dans les conditions décrites précédemment. On obtiendra la phase B en choisissant une tension de 2 mm, la phase C pour $f = 3,5$ mm et la phase D pour $f = 5,5$ mm.

La phase B peut aussi être obtenue vers 20° C en mettant le perthiocarbonate de sodium anhydre en présence du système :



dans une enceinte vide l'air. Ce système fournit une tension de 1,7 mm à

20° C. Au voisinage de 20° C, cette tension reste inférieure à la tension d'hydratation de la phase B en phase C (entre 15° et 25° C). On obtient ainsi Na_2CS_3 , 0,95 H_2O environ sans que le contrôle de température soit nécessaire.

3° ORDRE DE GRANDEUR DES ENTHALPIES MOLAIRES DE FORMATION DES PHASES HYDRATÉES

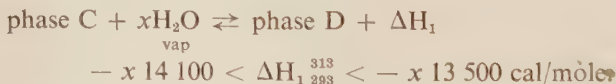
Si on porte en coordonnées semi-logarithmiques ($\log. p$ mm de mercure en fonction de $\frac{1}{T} \cdot 10^3$, inverse de la température absolue) les points expérimentaux correspondant aux pressions maximum et minimum observées (fig. 7), on contrôle qu'ils s'alignent sensiblement selon des droites entre 293° et 313° K pour la réaction I et entre 303° et 323° K pour les réactions II et III.

Pour chacune des trois dissociations, on peut donc calculer à l'aide de la relation de Van't Hoff, les valeurs limites de l'enthalpie de réaction dans la gamme de température précédemment définie :

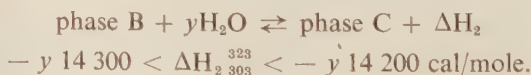
$$\Delta H_{T_2}^{T_1} = n \frac{4,576 T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1}$$

On obtient les nombres suivants comme ordre de grandeur des enthalpies de réaction :

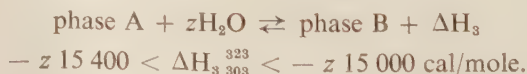
I. Formation de D à partir de C :



II. Formation de C à partir de B :



III. Formation de B à partir du sel anhydre A :



Ces valeurs sont comparables aux enthalpies de formation d'hydrates de sels courants du sodium (10 à 14 kcal par mole d'eau fixée à une mole de sel).

Remarques sur les spectres infrarouges des phases hydratées :

Vibrations de l'eau. — Dans la phase B on observe nettement trois bandes pour la vibration de valence ν_{OH} à 3 560, 3 440 et 3 340 cm^{-1} . Pour les phases C et D l'aspect du spectre est comparable à celui de l'eau liquide.

Vibrations de l'anion CS_4^{2-} . — Les fréquences de vibrations de l'anion dans les phases hydratées sont très voisines des fréquences correspondantes dans le sel anhydre. Il est donc plausible d'admettre que la solvation ne porte pratiquement pas sur l'anion.

VII. IDENTIFICATION PAR RADIOCRISTALLOGRAPHIE DES PHASES SOLIDES DU SYSTÈME $\text{Na}_2\text{CS}_4 \text{ solide} - \text{H}_2\text{O}_{\text{vapeur}}$

Les études précédentes ont permis de mettre en évidence, en plus de la phase anhydre A, trois phases hydratées B, C et D ayant les propriétés de composés d'inclusion. Nous appellerons motif principal de chaque phase, les raies Debye-Scherrer les plus importantes, celles dont l'intensité relative est supérieure à 15 %. Nous comparerons globalement l'importance du motif d'une phase par rapport à celui d'une autre phase en parlant de la valeur relative de ces motifs.

On sait que le broyage et la répartition au hasard de la poudre, sont indispensables si l'on veut obtenir une bonne précision des intensités relatives, en évitant les orientations préférentielles. En toute rigueur le broyage des phases hydratées devrait être fait en hygrostat à la tension d'équilibre du corps étudié. N'ayant pas la possibilité de procéder de la sorte, et compte tenu de la lenteur des transformations en vase clos, nous avons essayé de broyer rapidement les composés hydratés en boîte à gants, avant de garnir le porte-échantillon. Alors que pour la phase B, ce mode opératoire fait déjà apparaître faiblement le motif principal de A, pour les phases C et D, on obtient systématiquement un diagramme somme des diagrammes B plus C plus D. L'importance relative du motif principal de l'une des phases par rapport aux autres varie en fonction des conditions opératoires, mais toutes les raies des trois phases hydratées sont présentes.

Il est donc impossible de broyer en atmosphère sèche les phases hydratées, sans obtenir une déshydratation superficielle rapide des cristaux ainsi traités, ce qui contraste avec la lenteur de la déshydratation sans broyage en atmosphère sèche et même sous vide.

Nous avons retenu pour l'évaluation des intensités relatives des pics de diffraction X des phases hydratées, une valeur moyenne des résultats les

B. Comparaison des diagrammes X obtenus en fonction du degré d'hydratation.

La figure 8 représente les différents types de diagrammes obtenus quand on augmente progressivement le degré d'hydratation global de l'échantillon, dans la gamme de température 20°-40° C.

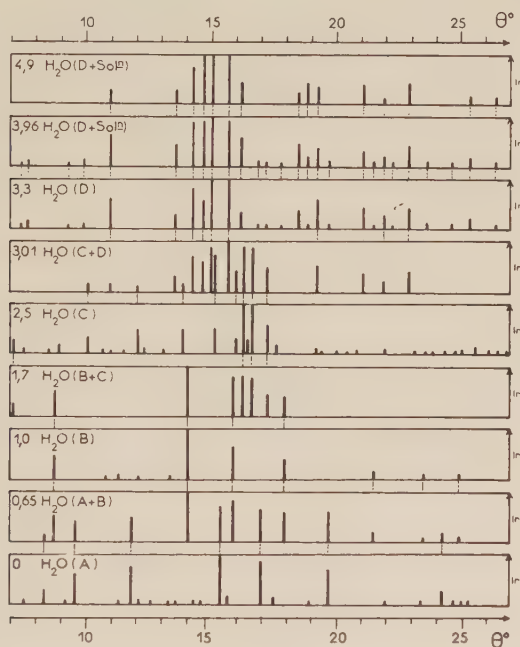


Fig. 8. — Évolution du diagramme Debye-Scherrer en fonction de la teneur en eau.

Les mélanges de phases choisis correspondent à des quantités sensiblement équivalentes des deux phases en présence :

Na_2CS_4 , 0,65 H_2O est un mélange de A + B obtenu par hydratation sous 0,8 mm à 20° C.

Na_2CS_4 , 1,7 H_2O est un mélange de B + C obtenu par déshydratation, pour lequel $p = 1,4$ mm de mercure.

Na_2CS_4 , 3,01 H_2O est un mélange de C + D obtenu par hydratation à 20° C sous 4,12 mm.

Partant de la phase A nous voyons apparaître le motif de B qui est domi-

nant pour $n \simeq 1$ H₂O suivi du motif de C dominant vers 2,5 H₂O et enfin de celui de D, dominant de 3,3 jusqu'à la solution saturée.

L'ensemble de nos constatations se résume comme suit :

de 0 à 0,2 H ₂ O par Na ₂ CS ₄	phase A
de 0,2 à 0,8 H ₂ O par Na ₂ CS ₄	phases A + B
de 0,8 à 1,2 H ₂ O par Na ₂ CS ₄	phase B
de 1,2 à 2,3 H ₂ O par Na ₂ CS ₄	phases B + C
de 2,3 à 2,6 H ₂ O par Na ₂ CS ₄	phase C dominante
de 2,6 à 3,3 H ₂ O par Na ₂ CS ₄	phases C + D
de 3,3 à solution	phase D dominante.

C. Phases hydratées.

1° PHASE B

Obtenue par hydratation, elle contient en général des résidus de la phase A, alors que par déshydratation on reconnaît les motifs principaux de C et D. Parfois on repère simultanément des traces de A et des traces de C et D. Cependant on obtient fréquemment le spectre de la phase B, tel que les traces des autres phases ne se distinguent qu'à peine du fond continu.

L'identification des phases A et B est toujours facile. En règle générale les résidus de structures des autres phases ne dépassent pas 10 % en valeur relative par rapport au motif principal, ce qui n'est pas le cas pour les phases C et D.

2° PHASES C ET D

Les diagrammes X des phases C et D contiennent un grand nombre de raies de faible intensité traduisant une symétrie plus basse que celle des phases A et B. La valeur relative des motifs de C et D par rapport à ceux de A et B est de l'ordre de 20 %.

L'identification des phases C et D est délicate même en ne tenant compte que des raies principales, qui sont nombreuses et parfois guère plus intenses que les résidus de structure des phases A et B. De plus, le motif principal de D apparaît toujours dans C avec une valeur relative d'environ 50 % et inversement C apparaît à 50 % dans D.

Nous avons d'abord caractérisé la phase D qui possède la teneur en eau la plus élevée.

a) Phase D

En poursuivant l'hydratation isotherme à 20° C jusqu'à une tension de 8 mm, on obtient des cristaux rouges de plus en plus mouillés de solution (3,7 à 4 H₂O) puis une solution contenant de moins en moins de cristaux (4 à 5 H₂O par Na₂CS₄) et enfin une solution rouge de composition voisine de Na₂CS₄, 6 H₂O à 8 mm. Le diagramme X est toujours celui de la phase D. L'ordre des intensités relatives varie quelque peu, mais en moyenne, les résultats sont ceux du tableau I.

D'après l'étude isotherme à 20° C, la phase D s'obtient par hydratation sous une tension de 5,5 mm. Mais le motif de C apparaît systématiquement dans ces conditions avec une valeur relative d'environ 50 %.

Si après hydratation d'un échantillon sous 6,7 mm à 20° C (3,71 H₂O) une déshydratation brutale est effectuée sous un vide de 10⁻⁵ mm Hg, le produit anhydre obtenu garde la couleur rouge de D. Une deuxième hydratation sous la même tension (6,7 mm) donne une teneur en eau de 4,6 H₂O. En répétant le cycle, on passe à 4,7 et 4,8 H₂O. L'intensité relative du motif de C qui était d'environ 50 % à 3,7 H₂O est diminuée à 25 % après un cycle de déshydratation-hydratation. Elle reste ensuite aux environs de 20 % après les deux autres cycles. Donc, les motifs de C et D sont indépendants.

Ainsi nous avons identifié la phase D à partir des cristaux fortement mouillés de solution et nous avons montré que l'importance du motif principal de C, qui apparaît toujours avec D, peut être diminuée par plusieurs cycles de déshydratation-hydratation.

b) Phase C

La phase C s'obtient à 20° C, par hydratation sous 3,5 mm. Dans les diagrammes X de ces échantillons, le motif de D a une intensité relative d'environ 50 % par rapport au motif de C. Mais l'importance relative de D diminue jusqu'à 20 % dans les diagrammes X de produits de teneur en eau inférieure. Les motifs de C et D sont donc bien indépendants. Le tableau I est défini par comparaison et recoupement des résultats pour des produits de différents teneurs en eau, et après élimination du motif principal de D.

D. Conclusion.

L'étude radiocristallographique permet d'identifier dans le système Na₂CS₄ solide-H₂O_{vapeur}, quatre phases distinctes.

Pour les deux phases C et D, les plus hydratées, il est difficile d'isoler une structure pure, mais leurs deux motifs principaux sont indépendants.

Les phases A et B sont aisément identifiées.

Les trois domaines biphasés définis au chapitre précédent sont constitués d'un mélange deux à deux des quatre phases.

Les résultats confirment donc l'étude isotherme pour le nombre des phases solides.

La nature particulière des phases hydratées, qui ne sont pas des hydrates définis, est également confirmée par diffraction X. L'interprétation selon Barrer [28] des transformations entre phases par nucléation de la nouvelle phase à l'intérieur ou autour d'une gangue de l'ancienne explique, en effet, la présence systématique de résidus de structure.

La remarque concernant le broyage des phases hydratées en atmosphère sèche est significative de ce fait. Alors que la déshydratation des phases B, C et D non broyées est lente, le broyage en atmosphère sèche produit une déshydratation superficielle rapide, qui rappelle la perte de SO_2 par broyage du composé d'inclusion de SO_2 dans l'hydroquinone; l'emprisonnement des molécules d'eau est prépondérant pour expliquer ce résultat.

Remarque. — Le sel $\text{Na}_2\text{CS}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, seule phase solide signalée (1) est en fait un mélange des phases C et D.

VIII. EXISTENCE D'UN COMPOSÉ D'INCLUSION AVEC L'ARGON

Nous avons montré que les trois phases hydratées ont des propriétés comparables à celles des composés d'inclusion. Barrer [28] classe les composés de ce type en fonction de la répartition des molécules incluses à l'intérieur du squelette hôte. Rappelons qu'il existe différentes possibilités dans lesquelles les cavités sont en communication et un cas limite appelé composé clathrate par Powell [29] dans lequel les cavités sont isolées. La structure cristalline des clathrates est caractérisée par l'existence d'espaces clos occupés ou non par des molécules incluses. Ces molécules ont une certaine interaction sur la cage, mais elles ne peuvent pas être retenues si la cage n'est pas fermement construite. La rétention de composés très volatils, neutres et sans interaction chimique avec le réseau hôte est une preuve d'une forme d'emprisonnement. La valeur limite du rapport moléculaire entre les deux composés est déterminée par la géométrie. La non-stœchiométrie provient du remplissage incomplet. Le remplissage des cages est essentiellement fonction de la taille et de la forme des molécules.

L'argon étant une molécule neutre, de dimensions voisines de celles de

l'eau, nous avons cherché à l'inclure dans le perthiocarbonate de sodium cristallisé de deux manières :

- d'abord sans destruction du réseau cristallin;
- ensuite en réunissant les ions CS_4^{2-} et Na^+ , en présence d'argon, dans une solution à partir de laquelle le sel cristallise.

Ces manipulations doivent être effectuées en l'absence d'eau, car on sait, dans le cas des tamis moléculaires par exemple, que l'eau est retenue préférentiellement aux molécules non polaires. Nous l'éliminerons par absorption sur tamis moléculaire 3 Å qui ne retient pas l'argon, de dimension 3,8 Å, mais qui retient l'eau.

A. Essais d'inclusion dans le sel Na_2CS_4 cristallisé.

Le mode opératoire est le suivant :

— une enceinte fermée, étanche au vide et à une pression de 2 bars, contient un échantillon de perthiocarbonate anhydre et une réserve d'anhydride phosphorique; toute hydratation est évitée en cours de manipulation.

— l'appareil est ensuite vidé, puis rempli d'argon sous une pression de 2 bars.

La prise de poids après 24 heures est d'environ 2 à 3/1 000. Cette valeur n'est pas modifiée après plusieurs jours ni après une série de cycles constitués d'un dégazage sous vide suivi d'une nouvelle introduction de gaz.

Des résultats identiques ont été obtenus avec le méthane.

Conclusion : L'inclusion d'argon ou de méthane par ce procédé est soit impossible soit très faible.

B. Inclusion au cours de la constitution du réseau cristallin du sel.

1^o MODE OPÉRATOIRE

L'appareil utilisé est représenté figure 9. Tous les solvants sont déshydratés au préalable sur tamis moléculaire. Une réserve de 170 g de tamis moléculaire 3 Å est disposée au fond du réacteur 1, dans lequel on commence la préparation.

Sous courant d'argon sec, on introduit 20 g de Na_2CS_4 dissous dans 200 cm³ d'éthanol et 20 cm³ de sulfure de carbone qui facilite la dissolution. Agitation 1 heure pour favoriser la saturation de la solution en argon.

La précipitation est obtenue par addition du mélange éther- CS_2 (70-30 % en volume). Une première partie du réactif de précipitation est ajoutée lentement dans le réacteur 1

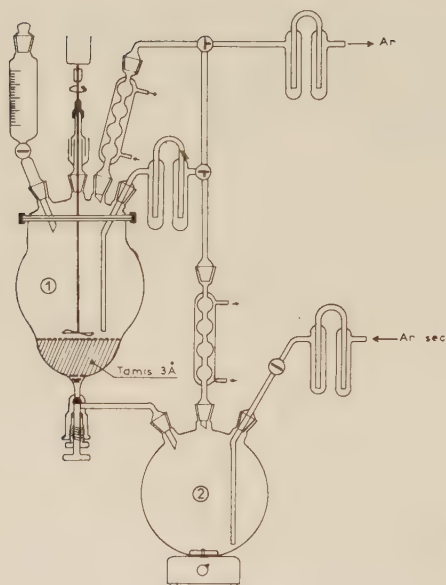


Fig. 9. — Appareil utilisé pour la préparation du composé d'inclusion avec l'argon.

(300 à 400 cm³). Avant le début de précipitation, on transvase dans le ballon 2 pour éviter que les cristaux soient mélangés aux grains de tamis moléculaire. On continue à ajouter très lentement le réactif de précipitation qui traverse le tamis avant de parvenir dans le ballon 2. La précipitation est totale pour 1,4 l de mélange. Elle dure 5 heures. Il est indispensable qu'elle soit très lente.

Ensuite les opérations de filtration, lavage, séchage sont conduites comme pour le produit pur (chap. II).

On obtient environ 13 g de solide.

2° ANALYSE CHIMIQUE

L'analyse des trois éléments : Na, S et C est conduite comme pour le sel anhydre. La présence d'argon est mise en évidence qualitativement, par chromatographie en phase gazeuse, ainsi que l'absence de tout autre composé retenu par le cristal.

Résultats :

Pourcentages	Na	S réd.	S poly.	CS ₂	Total
Mesurés	23,64	16,85	16,67	37,33	94,5 %
Calculés en supposant 5 % d'Ar	23,45	16,35	16,35	38,83	95,0 %

Compte tenu de la précision des dosages et des résultats de l'analyse chromatographique, nous sommes certains que la quantité d'argon est comprise entre 2 et 5 % en poids.

3° PROPRIÉTÉS

a) La solubilité de l'argon dans l'éthanol à 20° C est d'environ : 0,6 mg d'argon/cm³.

La quantité d'argon contenue dans le même volume de perthiocarbonate cristallisé est comprise entre 40 et 95 mg/cm³ (en prenant : densité du sel 1,9 et teneur en argon 2 à 5 %).

Pour qu'une telle quantité d'argon occupe un volume de 1 cm³, il faut lui appliquer une pression comprise entre 22 et 53 atm.

Ce résultat prouve que l'argon est emprisonné dans le réseau cristallin du perthiocarbonate de sodium.

b) La décomposition par thermolyse sous vide, débute vers 60° C, pour aboutir au disulfure. Le bilan pondéral est la somme des pertes de poids correspondant au départ de CS₂ plus 5 % de la masse de l'échantillon initial.

Il est important de noter que, sous vide, l'argon ne se dégage pas avant le début de la décomposition du perthiocarbonate à 60° C.

c) Le diagramme X est constitué de la somme des spectres des deux phases A et B décrites précédemment, avec approximativement les mêmes valeurs relatives des deux motifs principaux. Dans le spectre de chaque phase, l'intensité relative des raies est quelque peu modifiée, et leurs angles de Bragg diffèrent parfois de 1 ou 2 dixièmes de degré par rapport aux données du tableau I.

Les résultats ne sont pas absolument identiques d'une préparation à l'autre, mais il est toujours possible de reconnaître sans ambiguïté les motifs principaux des phases A et B.

d) Spectre infrarouge de l'anion CS₄²⁻ : par rapport au sel anhydre, on observe une légère augmentation des fréquences (5 à 10 cm⁻¹). Cette modification traduit vraisemblablement une augmentation de la liberté de l'anion consécutive à une diminution de l'action polarisante du cation du fait de la présence de l'argon.

e) Malgré la présence d'argon inclus, les cristaux préparés sont sensibles à l'action de la vapeur d'eau.

C. Conclusion.

L'existence d'un composé d'inclusion d'argon est donc prouvée. Ce composé a une structure cristalline identique à celle de la phase hydratée B.

Nous avons montré (chap. VI) que l'eau sous faible pression (quelques mm de Hg) se fixe sur Na_2CS_4 en provoquant le passage de la phase A en phase B. Nous observons maintenant que des molécules non polaires de dimensions comparables ne sont pas absorbées par la phase A même sous 2 bars de pression. Ces mêmes molécules sont par contre fermement retenues, si on les incorpore au moment de la cristallisation, et la phase B apparaît dans ces conditions.

Dans la structure de la phase B, la disposition des anions et des cations serait donc telle que des molécules étrangères de dimensions convenables pourraient être emprisonnées. On peut affirmer, sans connaître précisément cette structure que la phase B possède une structure de type clathrate avec l'argon.

Nous avons vu au chapitre VI que la fixation de l'eau relevait surtout de l'attraction dipole cation. En fait les résultats obtenus avec l'argon, donnent à penser qu'avec l'eau deux phénomènes — solvation et emprisonnement — sont vraisemblablement en compétition. La solvation rend possible la transformation réversible de la phase A en phase B, par contre avec l'argon où la solvation ne peut jouer, il faut former le réseau cristallin de B en présence du gaz, ou le détruire thermiquement, pour fixer ou expulser les molécules incluses.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous avons isolé le perthiocarbonate de sodium anhydre pur. C'est une poudre jaune fragile, qui se décompose dès 60° C sous vide, 90° C sous 1 atm. de gaz inerte, avec résidu de disulfure Na_2S_2 à 250° C. Deux réactions ont été mises en évidence :



La première traduit l'aspect global de la décomposition. La seconde a lieu en début de thermolyse, simultanément avec la première.

Le sel Na_2CS_4 n'est pas décomposé par l'oxygène sec, ou par la vapeur d'eau exempte d'oxygène, aux températures où la dissociation ci-dessus

n'intervient pas. En revanche il réagit à 20° C avec l'oxygène humide, ou à l'atmosphère, pour donner du thiosulfate selon :



compte non tenu de l'hydratation des solides. Une chauffe brutale à l'air laisse un résidu de sulfate.

Le perthiocarbonate de sodium commence à fixer la vapeur d'eau sous une tension de quelques dixièmes de mm Hg. L'étude isotherme du système $\text{Na}_2\text{CS}_4_{\text{solide}}\text{-H}_2\text{O}_{\text{vapeur}}$ a été effectuée à 20° et à 40° C. Trois phases hydratées, B, C et D, sont mises en évidence. Leur composition n'est pas fixe dans le domaine de tension qui revient à chacune d'elles et les degrés d'hydratation ne correspondent pas à des rapports stœchiométriques simples (0,70 à 1,15, 2,35 à 2,55 et 3,33 à 4,00 H_2O respectivement par Na_2CS_4 lors d'une hydratation à 20° C). Ces phases se forment par hydratation et par déshydratation mais avec une hystérèse notable, les tensions apparentes d'équilibre étant systématiquement plus élevées, pour une composition donnée de la fraction condensée du système, lors de l'hydratation. En parcourant plusieurs fois le cycle d'hystérèse, la teneur en eau des phases solides augmente quelque peu en moyenne. Lors d'un premier parcours, un nombre plus ou moins grand de résultats de mesures paraît aberrant. Des tensions apparemment fixes ne s'établissent qu'avec lenteur. Toutes ces observations donnent à penser que le comportement des trois phases hydratées s'apparente à celui des composés d'inclusion.

Dans ces conditions, l'étude polytherme du système considéré ne devait guère présenter qu'un intérêt pratique : délimitation des domaines de température et de tension de vapeur où chacune des phases existe seule, en particulier dans le but de la préparation et de la conservation des échantillons en vue de l'identification des différentes phases par leurs diagrammes Debye-Scherrer. Il a toutefois été possible de reconnaître que l'enthalpie d'hydratation du perthiocarbonate est du même ordre de grandeur, par mole d'eau, que pour les hydrates des sels courants du sodium.

L'identification des solides par la méthode Debye-Scherrer s'est révélée délicate, surtout en ce qui concerne les phases C et D. En effet, les échantillons préparés par hydratation renferment fréquemment des résidus de structure des phases moins hydratées, et inversement. Pour les deux phases hydratées C et D, il est difficile d'isoler une structure pure, mais il est montré, en modifiant de manière systématique la teneur globale en eau d'une série d'échantillons, qu'il revient à chacune d'elles une structure propre. Ces constatations renforcent les conclusions de l'étude tensiométrique en ce qui concerne la nature des trois phases hydratées. Un indice supplémentaire

s'ajoute en faveur de l'inclusion d'eau dans le réseau cristallin du sel : alors que la déshydratation des cristaux de D, de C et surtout de B, non broyés, est lente même sous vide, un broyage en atmosphère sèche provoque une déshydratation superficielle rapide.

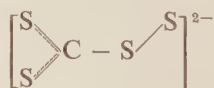
La démonstration de l'existence, pour le sel NaCS_4 , d'une structure cristalline possédant incontestablement des caractères qu'on attribue généralement aux clathrates, est apportée par la synthèse d'un composé d'inclusion avec l'argon, molécule de dimension voisine de celle de l'eau. Cette synthèse réussit en milieu exempt d'eau si l'argon est présent dans la solution mère au moment de la cristallisation. Le solide qui précipite alors, en renferme jusqu'à 5 % en poids, et son diagramme Debye-Scherrer est identique à celui de la phase hydratée B. Cet argon n'est libéré qu'au-dessus de 60° C sous vide, dans des conditions donc où le perthiocarbonate se décompose.

Le composé d'inclusion ne se forme pas par action d'argon, sous 2 atm., sur des cristaux de perthiocarbonate pur, alors que ce dernier s'hydrate avec une extrême facilité et que l'hydratation est réversible. Cette différence est due, pensons-nous, à la forte polarité de la molécule d'eau qui solvate essentiellement, d'après les spectres infrarouges de nos produits, les cations du perthiocarbonate. Avec l'eau, solvation et emprisonnement sont vraisemblablement en compétition; les attractions ion-dipole rendent sans doute possible la transformation réversible du sel Na_2CS_4 en phase hydratée B et la formation de phases plus riches en eau, tandis qu'avec l'argon non polaire, il faut former le réseau cristallin B en présence de ce gaz ou le détruire thermiquement, pour emprisonner ou expulser les molécules incluses.

La fragilité du perthiocarbonate de sodium, l'existence de composés d'inclusion non stœchiométriques, ont nécessité la mise au point d'une méthode de préparation élaborée et la sélection d'un ensemble complet de contrôles chimiques, ne laissant aucun des constituants à une estimation par différence et permettant une distinction quantitative des différents types d'atomes de soufre, S réducteur, S polysulfane, S de CS_2 .

En ce qui concerne le soufre polysulfane, il est montré que l'ion perthiocarbonate subit une dégradation nucléophile comparable à celle des chaînes polysulfurées, à raison de un atome de soufre polysulfane par CS_4^{2-} . L'ion trithiocarbonate CS_3^{2-} , par contre, se comporte comme un agent nucléophile vis-à-vis du soufre corps simple et se transforme en perthiocarbonate.

Toutes nos observations sont en faveur d'une structure du type :



pour l'ion perthiocarbonate, sans pouvoir préciser si tous les atomes sont dans un même plan comme dans l'anion trithiocarbonate. Une telle structure est compatible aussi avec le spectre infrarouge du perthiocarbonate de sodium qui est discuté sur la base de données relatives d'une part à l'ion trithiocarbonate, d'autre part à l'ion carbonate plus ou moins complexé, et dans lequel deux vibrations ont pu être attribuées.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] YEOMAN, *J. Chem. Soc.*, t. 119, 1921, p. 38.
- [2] GATTOW et WORTMANN, *Z. anorg. Chem.*, t. 345, 1966, p. 137.
- [3] GREENWALT, *Ind. eng. Chem.*, t. 17, 1925, p. 522.
- [4] MAURIN, *Ann. Chim.*, t. 6, 1961, p. 1221.
- [5] GUINIER, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, 1956, p. 713.
- [6] FEHER et BERTHOLD, *Z. anal. chem.*, t. 138, 1953, p. 245.
- [7] SCHMIDT et TALSKEY, *Z. anal. chem.*, t. 166, 1959, p. 274.
- [8] GATTOW et KREBS, *Z. anorg. chem.*, t. 321, 1963, p. 146.
- [9] EUSUF et KHANDKAR, *Anal. Chim. Acta*, t. 24, 1961, p. 419.
- [10] BRAUER, *Handb. prep. Inorg. Chem.*, Academic Press, 1963, p. 361.
- [11] FEHER et BERTHOLD, *Z. anorg. chem.*, t. 273, 1953, p. 144.
- [12] PICON, *Comp. Rend. Acad. Sci.*, t. 178, 1924, p. 1548.
- [13] PHILIPPOT, *Rev. Chimie minérale*, t. 4, 1967, p. 643.
- [14] FOSS, *Acad. Chem. Scand.*, t. 4, 1950, p. 404.
FOSS, « Ionic scission of the sulfur-sulfur bond. », in *Organic sulfur compound*, Kharasch, 1961, Pergamon Press.
- [15] BARLET et MEGUERIAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 78, 1956, p. 3710.
BARLET et DAVIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 80, 1958, p. 2513.
- [16] KREBS, *Angew. Chem.*, t. 65, 1953, p. 293.
- [17] SCHMIDT et TALSKEY, *Chem. Ber.*, t. 90, 1957, p. 1673.
- [18] SCHÖBERL et GRÄFJE, *Ann.*, t. 614, 1958, p. 66.
- [19] SCHMIDT, « Sulfur polymers », in *Inorganic polymers*, Stone et Graham, 1962, Academic Press.
- [20] MCGLYNN et KASHA, *J. chem. physics*, t. 24, 1956, p. 481.
- [21] KREBS, MÜLLER et GATTOW, *Z. naturforsch.*, t. 20b, 1965, p. 1017.
- [22] MÜLLER et KREBS, *Spectrochimica acta*, t. 22, 1966, p. 1532.
- [23] PHILIPPOT et MAURIN, *Rev. Chimie minérale*, t. 6, 1969, p. 901.
- [24] NAKAMOTO, FUJITA et KOBAYASHI, *J. Am. chem. Soc.*, t. 79, 1957, p. 4904.
- [25] FUJITA, MARTELL et NAKAMOTO, *J. Chem. Phys.*, t. 36, 1962, p. 339.
- [26] FOSS, *Advances in Inorg. Chem. and radiochem.*, t. 2, 1960, p. 237.
- [27] SIEBERT, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, 1966, Berlin.
- [28] BARRER, « Inorganic Inclusion Complexes », in *Non-stoichiometric compounds*, Mandelcorn, 1964, Academic Press.
- [29] POWELL, « Clathrates », in *Non-stoichiometric compounds*, Mandelcorn, 1964, Academic Press.

(Manuscrit reçu le 12 novembre 1969).

